

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開2003-221534(P2003-221534A)

(43)【公開日】

平成15年8月8日(2003.8.8)

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication 2003 - 221534 (P2003 - 221534A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 15 year August 8 day (2003.8.8)

Public Availability

(43)【公開日】

平成15年8月8日(2003.8.8)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 15 year August 8 day (2003.8.8)

Technical

(54)【発明の名称】

インクセット、インクカートリッジ、記録方法、プリンター及び記録物

(51)【国際特許分類第7版】

C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00

【FI】

C09D 11/00

B41M 5/00 E

B41J 3/04 101 Y

【請求項の数】

3

【出願形態】

OL

【全頁数】

66

【テーマコード(参考)】

2C0562H0864J039

【Fターム(参考)】

2C056 FC02 2H086 BA01 BA53 BA56 BA57

(54) [Title of Invention]

INK SET, INK CARTRIDGE, RECORDING METHOD, PRINTER AND RECORDED MATTER

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00

【FI】

C09D 11/00

B41M 5/00 E

B41J 3/04 101 Y

【Number of Claims】

3

【Form of Application】

OL

【Number of Pages in Document】

66

【Theme Code (For Reference)】

2 C0562H0864J039

【F Term (For Reference)】

2 C056 FC02 2H086 BA 01 BA 53 BA 56 BA 57 4J039 BC

JP2003221534A

2003-8-8

4J039 BC40 BC49 BC53 BC55 BC60 BC63
BC71 BC72 BC74 BC75 BC79 EA15 EA16
EA34 EA36 EA38 EA41 EA42 EA44 GA24

40 BC 49 BC 53 BC 55 BC 60 BC 63 BC 71 BC 72 BC 74
BC 75 BC 79 EA15 EA16 EA34 EA36 EA38 EA41 EA42
EA44 GA24

Filing

【審査請求】

[Request for Examination]

未請求

Unrequested

(21)【出願番号】

(21) [Application Number]

特願2002-25571 (P2002-25571)

Japan Patent Application 2002 - 25571 (P2002 - 25571)

(22)【出願日】

(22) [Application Date]

平成14年2月1日 (2002. 2. 1)

Heisei 14 year February 1 day (2002.2. 1)

Parties

Applicants

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

000005201

000005201

【氏名又は名称】

[Name]

富士写真フイルム株式会社

FUJI PHOTO FILM CO. LTD. (DB 69-053-6693)

【住所又は居所】

[Address]

神奈川県南足柄市中沼210番地

Kanagawa Prefecture Minami Ashigara City Nakanuma 2 10

Inventors

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

山田 真人

Yamada Masato

【住所又は居所】

[Address]

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フ
イルム株式会社内

Inside of Kanagawa Prefecture Minami Ashigara City
Nakanuma 2 10 Fuji Photo Film Co. Ltd. (DB 69-053-6693)

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

矢吹 嘉治

Yabuki Yoshiharu

【住所又は居所】

[Address]

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フ
イルム株式会社内

Inside of Kanagawa Prefecture Minami Ashigara City
Nakanuma 2 10 Fuji Photo Film Co. Ltd. (DB 69-053-6693)

Agents

(74)【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【識別番号】

[Identification Number]

100105647

100105647

【弁理士】

[Patent Attorney]

【氏名又は名称】

[Name]

小栗 昌平（外4名）

Oguri Shohei (Outside 4 persons)

Abstract

(57)【要約】

(57) [Abstract]

【課題】

[Problems to be Solved by the Invention]

インクジェット記録において、吐出安定性が高く、得られる画像の色相、耐光性、耐水性に優れ、過酷な条件下での画像保存性を改良する。

In inkjet recording, it is superior in hue, light resistance, water resistance of image where discharge stability is high, is acquired improves image storage property under severe condition.

【解決手段】

[Means to Solve the Problems]

記録媒体に記録するために、複数の色相のインクを使用するカラーインクセットにおいて、少なくとも、マゼンタインクとして式(M-I)の着色剤を含有し、及び/又は、シアンインクとして式(C-I)の着色剤を含有するインクセット、それを収容するインクカートリッジ、それを搭載するインクジェットプリンター及び画像記録方法。

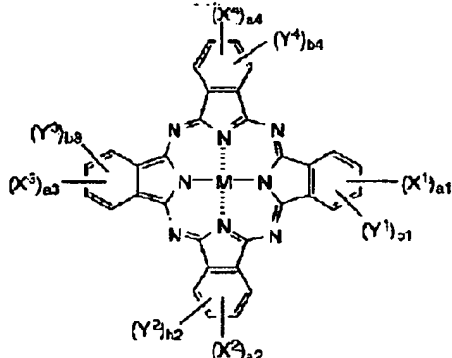
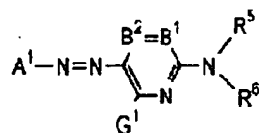
ink jet printer and image recording method of installing ink cartridge, that itaccommodates ink set, that in order to record to recording medium, contains the colorant of type (M-I) in color ink set which uses ink of hue of plural, at least, as magenta ink, it contains colorant of type(C-I) as and/or, cyanide ink.

【化 1】

[Chemical Formula 1]

一般式 (M-I)

一般式 (C-I)



Claims

【特許請求の範囲】

[Claim(s)]

【請求項 1】

[Claim 1]

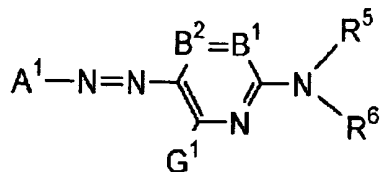
複数の色相のインクを使用するカラーインクセットにおいて、少なくとも、マゼンタインクとして下記一般式(M-I)で表される着色剤を含有し、及び/又は、シアンインクとして下記一般式(C-I)で表される着色剤を含有することを特徴とするインクセット。

colorant which is displayed with below-mentioned General Formula (M-I) in the color ink set which uses ink of hue of plural, at least, as the magenta ink is contained, colorant which is displayed with thebelow-mentioned General Formula (C-I) as and/or, cyanide ink is contained ink set. which is made feature

【化 1】

[Chemical Formula 1]

一般式 (M-I)



式(M-I)中、A¹は5員複素環ジアゾ成分 A¹-NH₂の残基を表す。

B¹ および B² は各々 -CR¹= および -CR²= を表すか、またはいずれか一方が窒素原子、他方が -CR¹= もしくは -CR²= を表す。

R⁵ および R⁶ は各々独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していても良い。

G¹、R¹ および R² は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基(複素環アミノ基、アニリノ基を含む)、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルもしくはアリールチオ基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキルもしくはアリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、スルホ基、または複素環チオ基を表し、各基は更に置換されていても良い。

R¹ と R⁵、または R⁵ と R⁶ が結合して 5 または 6 員環を形成しても良い。

【化 2】

In type (M-I), A¹ 5-member heterocycle diazo component A¹-NH₂ displays residue.

Each -CR¹= and -CR²= you display B¹ and B², or the any one nitrogen atom, other display -CR¹= or -CR²=.

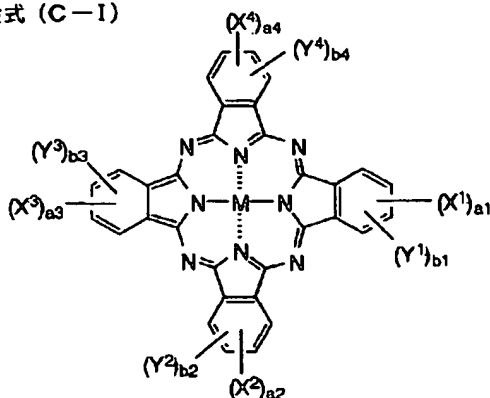
R⁵ and R⁶ hydrogen atom, aliphatic group, aromatic group, heterocyclic group, acyl group, alkoxy carbonyl group, aryloxy carbonyl group, display carbamoyl group, alkyl or aryl sulfonyl group, or the sulfamoyl group in each independence, each basis furthermore is good having possessed substituent.

G¹, R¹ and R² in each independence, hydrogen atom, halogen atom, aliphatic group, aromatic group, heterocyclic group, cyano group, carboxyl group, carbamoyl group, alkoxy carbonyl group, aryloxy carbonyl group, heterocycle oxycarbonyl group, acyl group, hydroxyl group, alkoxy group, aryloxy group, heterocycle oxy group, silyl oxy group, acyloxy group, carbamoyl oxy group, alkoxy carbonyl oxy group, aryloxy carbonyl oxy group, amino group (heterocycle amino group, anilino group is included.), to display acyl amino group, ureido group, sulfamoyl amino group, alkoxy carbonyl amino group, aryloxy carbonyl amino group, alkyl or aryl sulfonyl amino group, heterocycle sulfonyl amino group, nitro group, alkyl or aryl thio group, alkyl or aryl sulfonyl group, heterocycle sulfonyl group, alkyl or aryl sulfinyl group, heterocycle sulfinyl group, sulfamoyl group, sulfo group, or heterocycle thio group, as foreach basis furthermore optionally substitutable.

R¹ and R⁵, or R⁵ and R⁶ connecting, it is good forming 5 or 6 members rings.

[Chemical Formula 2]

一般式 (C-I)



式(C-I)中、 X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 はそれぞれ独立に、それぞれ独立に $-\text{SO}-Z^1$ 、 $-\text{SO}_2-Z^1$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^{21}\text{R}^{22}$ 、 $-\text{CONR}^{21}\text{R}^{22}$ または $-\text{CO}_2\text{R}^{21}$ を表す。

Z^1 は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基を表す。

R^{21} 、 R^{22} はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基を表す。

Y^1 、 Y^2 、 Y^3 および Y^4 はそれぞれ独立に、一価の置換基を表す。

$a^1 \sim a^4$ 、 $b^1 \sim b^4$ はそれぞれ $X^1 \sim X^4$ および $Y^1 \sim Y^4$ の置換基数を表す。

$a^1 \sim a^4$ はそれぞれ独立に 0~4 の数を表すが、全てが同時に 0 になることはない。

$b^1 \sim b^4$ はそれぞれ独立に 0~4 の数を表す。

なお、 $a^1 \sim a^4$ および $b^1 \sim b^4$ が 2 以上の数を表す時、複数の $X^1 \sim X^4$ および $Y^1 \sim Y^4$ はそれぞれそれぞれ同一でも異なってもよい。

M は水素原子、金属原子またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物である。

【請求項 2】

少なくともマゼンタインクとシアンインクとを、一体又は少なくともその一部を独立に収容しているカラーインクカートリッジにおいて、マゼンタインクとして、請求項 1 記載の一般式(M-I)で表される着色剤を含有し、シアンインクとして、請求

In type (C-I), in respective independence, $-\text{SO}-Z^1$ 、 $-\text{SO}_2-Z^1$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^{21}\text{R}^{22}$ 、 $-\text{CONR}^{21}\text{R}^{22}$ or $-\text{CO}_2\text{R}^{21}$ you display X^1 、 X^2 、 X^3 and X^4 in respective independence.

Z^1 displays substituted or unsubstituted alkyl group, substituted or unsubstituted cycloalkyl group, substituted or unsubstituted alkenyl group, substituted or unsubstituted aralkyl group, substituted or unsubstituted aryl group, substituted or unsubstituted heterocyclic group.

R^{21} 、 R^{22} in respective independence, displays hydrogen atom, substituted or unsubstituted alkyl group, substituted or unsubstituted cycloalkyl group, substituted or unsubstituted alkenyl group, substituted or unsubstituted aralkyl group, substituted or unsubstituted aryl group, substituted or unsubstituted heterocyclic group.

Y^1 、 Y^2 、 Y^3 and Y^4 in respective independence, display the substituent of monovalent.

$a^1 \sim a^4$ 、 $b^1 \sim b^4$ displays respective $X^1 \sim X^4$ and number of substituents of $Y^1 \sim Y^4$.

$a^1 \sim a^4$ displays number 0 - 4 in respective independence, but there are not times when all becomes simultaneously 0.

$b^1 \sim b^4$ displays number 0 - 4 in respective independence.

Furthermore, when $a^1 \sim a^4$ and $b^1 \sim b^4$ display quantity of 2 or more, $X^1 \sim X^4$ and $Y^1 \sim Y^4$ of plural may be each one being the same respectively, differing.

M hydrogen atom, metal atom or is oxide, hydroxide or halide.

[Claim 2]

At least colorant which is displayed with General Formula (M-I) which is stated in Claim 1 one body or in color ink cartridge which accommodates part of that at least in independence, magenta ink and cyanide ink, as magenta ink, is contained, colorant which is displayed with General

項 1 記載の一般式(C-I)で表される着色剤を含むことを特徴とするインクカートリッジ。

【請求項 3】

カラー印刷を行う際に、請求項 1 記載のインクセットを用いることを特徴とする画像記録方法。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、得られる画像の品質が高く、保存性にすぐれ、しかも吐出安定性に優れるインクジェット記録用インクセット、カートリッジ及び画像記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、コンピューターの普及に伴いインクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭で紙、フィルム、布等に印字するために広く利用されている。

インクジェット記録方法には、ピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。

これらのインクジェット記録用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体(熔融型)インクが用いられる。

これらのインクのうち、製造、取り扱い性、臭気、安全性等の点から水性インクが主流となっている。

【0003】

これらのインクジェット記録用インクに用いられる色素に対しては、溶剤に対する溶解性が高いこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、空気、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、さらには、安価に入手できることが要求されている。

しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす色素を捜し求めることは、極めて難しい。

Formula (C-I) which is stated in Claim 1 as cyanide ink, is contained ink cartridge. which is made feature

[Claim 3]

image recording method occasion where color printing is done, of using the ink set which is stated in Claim 1 and making feature.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention]

As for this invention, quality of image which is acquired is high, is superior in storage property, furthermore regards inkjet recording ink set, cartridge and image recording method of being superior in discharge stability.

[0002]

[Prior Art]

ink jet printer it is widely utilized in order with household to print in paper, film, fabric etc not only a office recently, attendant upon spread of computer.

To inkjet recording method, with piezo element including pressure generating gas bubble in ink liquid drop due to system, heat which discharges, there is a system which it absorbs discharges liquid drop liquid drop depending upon system, or electrostatic force which uses system, ultrasound which discharges.

As these inkjet recording ink, it can use aqueous ink, solvent based ink, or solid (melt type) ink.

Among these ink, aqueous ink has become mainstream from production and handling property, odor, safety or other point.

[0003]

solubility for solvent vis-a-vis dye which is used for these inkjet recording ink, is high, high concentration record is possible, hue is satisfactory, it is superior in light, heat, air, water and fastness for the chemical, fixing property to be good oozing is difficult vis-a-vis the image-receiving material, it is superior in storage property as ink, There is not a toxicity, purity is high, furthermore, it can procure it is required to inexpensive.

But, these requests dye which is filled up with high level is searched and quite it is difficult to seek.

特に、良好なマゼンタ色相を有し、光堅牢性に優れた色素が強く望まれている。

【0004】

既にインクジェット用として様々な染料や顔料が提案され、実際に使用されている。

しかし、未だに全ての要求を満足する色素は、発見されていないのが現状である。

カラーインデックス(C.I.)番号が付与されているような、従来から良く知られている染料や顔料では、インクジェット記録用インクに要求される色相と堅牢性とを両立させることは難しい。

堅牢性を向上させる染料として特開昭55-161856号公報に記載の芳香族アミンと5員複素環アミンから誘導されるアゾ染料が提案されている。

しかし、これらの染料はイエロ-およびシアン領域に好ましくない色相を有しているために、色再現性を悪化させる問題を有していた。

特開昭61-36362号および特開平2-212566号の各公報には、色相と光堅牢性の両立を目的としたインクジェット記録用インクが開示されている。

しかし、各公報で用いている色素は、水溶性インクとして用いる場合には、水への溶解性が不十分である。

また各公報に記載の色素をインクジェット用水溶性インクとして用いると、湿熱堅牢性にも問題が生じる。

これらの問題を解決する手段として、特表平11-504958号に記載の化合物およびインク組成物が提案されている。

また、さらに色相や光堅牢性を改良するためにピラゾリルアニリンアゾを用いたインクジェット記録用インクについて特願2000-80733号に記載されている。

しかしながらこれらのインクジェット記録用インクでは、高温で長期間保存するような過酷な条件の場合や、窒素酸化物、オゾン等のガスが共存する場合に、画像の劣化が発生する場合があることが判明した。

これらの点を改良するために、染料種の検討等が行われているが、ブルー等の2次色やグレーでは1種の染料を変更しただけでは、色相のバランスの崩れから、堅牢性の効果が十分観測されない。

Especially, it possesses satisfactory magenta phase, dye which is superior in light fastness is strongly desired.

[0004]

Already, various dye or pigment are proposed as one for inkjet, are used actually.

But, as for dye which still satisfies all request, fact that it is not discovered is present state.

It seems that color index (C.I.) number is granted, with dye or pigment which is well known from until recently, as for both achievements doing hue and fastness which are required to inkjet recording ink it is difficult.

azo dye which is induced from aromatic amine and 5-member heterocycle amine where it states in Japan Unexamined Patent Publication Showa 55-161856 disclosure fastness as dye which improves is proposed.

But, these dye because it has possessed desirable hue in the domain of yellow and cyanide, color reproducibility had had problem which deteriorates.

inkjet recording ink which designates both achievements of hue and light fastness as the objective is disclosed in each disclosure of Japan Unexamined Patent Publication Showa 61-36362 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 2-212566 number.

But, as for dye which has been used with each disclosure, when it uses, as water-soluble ink solubility to water is insufficient.

In addition when it uses dye which is stated in each disclosure, as water-soluble ink for inkjet problem occurs even in moist heat fastness.

compound and ink composition which are stated in Japanese Publication of International Patent Application 11-504958 number as the means which solves these problem, are proposed.

In addition, it is stated in Japan Patent Application 2000-80733 number furthermore concerning inkjet recording ink which uses pyrazolyl aniline azo in order to improve hue and the light fastness.

But with these inkjet recording ink, with high temperature in case of severe condition which the long term storage is done and, when nitrogen oxide, ozone or other gas coexists, there are times when deterioration of image occurs, it was ascertained.

In order to improve these points, examination etc of dye kind is done, but if only with blue or other secondary color and gray dye of 1 kind was modified, from deterioration of balance of hue, effect of fastness is not observed fully.

れない。

また、2種の染料を混合することによる相互作用のため、より堅牢性が悪化する場合があり、堅牢性を顕著に改良できるインクセット、カートリッジさらにはそれらを用いるプリンターや得られる高堅牢な印刷物が望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

従って本発明では、従って本発明が解決しようとする課題は、取り扱い性、臭気、安全性等の点から優れたインクであって、吐出安定性が高く、しかも得られる画像の色相、耐光性、耐水性にも優れ、細線の滲みなど画質についての欠点が無く、過酷な条件下での画像保存性を改良することである。

さらに長期間、あるいは過酷な条件下に経持したインクでも吐出安定性が高いインクセット、カートリッジ、画像記録方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは種々検討の結果、インクジェット記録用インクとして、特定のマゼンタインクと特定のシアンインクとを組み合わせることで、より、高温で長期間保存するような過酷な条件やガス等が共存する条件においても、画像劣化することなく、高堅牢な印刷物が得られることが判った。

過酷な条件下及び/又はガス共存下での画像の劣化は、受像層に白色無機顔料を含有する受像紙において特に顕著であり、熱による劣化反応以外に白色無機顔料自体との反応や白色無機顔料に吸着したガス成分の影響があるものと推定している。

上記2種の染料を組み合わせることで、両者が互いに悪影響を及ぼすことなく、非常に優れた堅牢性を有する印刷物が得られることが見出された。

【0007】

即ち、本発明は、特定のマゼンタインクと特定のシアンインクとを組み合わせることで、及び、マゼンタインクとシアンインクとを、一体又は少なくともその一部を独立に収容しているインクカートリッジにおいて、特定のマゼンタインクと特定のシアンインクとを組み合わせることで

In addition, by fact that dye of 2 kinds is mixed because of interaction, from there were times when fastness deteriorates, the ink set, cartridge which can improve fastness to remarkable furthermore printer which uses those and high rigid printed matter which is acquired was desired.

[0005]

[Problems to be Solved by the Invention]

Therefore it is superior even in hue, light resistance, water resistance of image where with the this invention, therefore as for Problem That This Invention Seeks to Solve, with ink which is superior from handling property, odor, safety or other point, discharge stability is high, furthermore is acquired there is not a deficiency concerning image quality such as oozing of fine line, it is to improve image storage property under severe condition.

Furthermore under long period, or severe condition it is to offer ink set, cartridge, image recording method discharge stability being high even with ink which warp holding is done.

[0006]

[Means to Solve the Problems]

As for these inventors regarding condition where severe condition and gas etc which long term storage are done coexist with high temperature by using result of various examination, as inkjet recording ink, combining specific magenta ink and the specific cyanide ink, high rigid printed matter it is acquired you understood image without deteriorating.

Deterioration of image under and/or gas coexisting under severe condition has presumed especially being remarkable in imaging paper which contains the white inorganic pigment in image-receiving layer, those which at heat have reaction with the white inorganic pigment itself and influence of gas component which adsorbs into white inorganic pigment other than degradation reaction.

printed matter which possesses fastness which is superior very without the both causing adverse effect mutually by using combining dye of the above-mentioned 2 kinds, was discovered is acquired.

[0007]

Namely, this invention is something regarding ink cartridge which is used the ink set, and magenta ink and cyanide ink which are used combining the specific magenta ink and specific cyanide ink, one body or in ink cartridge which accommodates part of that at least in independence, combining specific magenta ink and specific cyanide ink.

いたインクカートリッジに関するものである。

更に本発明はこれらのインクセット又はインクカートリッジを用いたインクジェットプリンター及び画像記録方法に関するものである。

即ち、本発明は、下記の通りのインクセット、インクカートリッジ、インクジェットプリンター及び画像記録方法に関する。

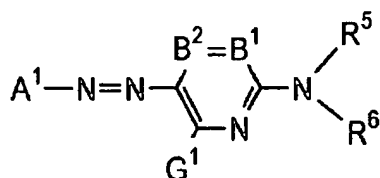
【0008】

(1)複数の色相のインクを使用するカラーインクセットにおいて、少なくとも、マゼンタインクとして下記一般式(M-I)で表される着色剤を含有し、及び/又は、シアンインクとして下記一般式(C-I)で表される着色剤を含有することを特徴とするインクセット。

【0009】

【化3】

一般式 (M-I)



【0010】

式(M-I)中、A¹は5員複素環ジアゾ成分A¹-NH₂の残基を表す。

B¹ および B² は各々-CR¹=および-CR²=を表すか、またはいずれか一方が窒素原子、他方が-CR¹=もしくは-CR²=を表す。

R⁵ および R⁶ は各々独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していても良い。

G¹、R¹およびR²は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基(複素環アミノ基、アニリノ基を含む)、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモ

specific magenta ink and specific cyanide ink .

Furthermore this invention is something regarding ink jet printer and image recording method of using these ink set or ink cartridge.

Namely, this invention regards ink set, ink cartridge, ink jet printer and image recording method of below-mentioned sort.

【0008】

colorant which is displayed with below-mentioned General Formula (M-I) in the color ink set which uses ink of hue of (1) plural, at least, as magenta ink is contained, colorant which is displayed with the below-mentioned General Formula (C-I) as and/or, cyanide ink is contained ink set, which is made feature

【0009】

[Chemical Formula 3]

【0010】

In type (M-I), A¹ 5-member heterocycle diazo component A¹-NH₂ displays residue.

Each -CR¹= and -CR²= you display B¹ and B², or the any one nitrogen atom, other display -CR¹= or -CR²=.

R⁵ and R⁶ hydrogen atom, aliphatic group, aromatic group, heterocyclic group, acyl group, alkoxy carbonyl group, aryloxy carbonyl group, display carbamoyl group, alkyl or aryl sulfonyl group, or the sulfamoyl group in each independence, each basis furthermore is good having possessed substituent.

G¹, R¹ and R² in each independence, hydrogen atom, halogen atom, aliphatic group, aromatic group, heterocyclic group, cyano group, carboxyl group, carbamoyl group, alkoxy carbonyl group, aryloxy carbonyl group, heterocycle oxycarbonyl group, acyl group, hydroxyl group, alkoxy group, aryloxy group, heterocycle oxy group, silyl oxy group, acyloxy group, carbamoyl oxy group, alkoxy carbonyl oxy group, aryloxy carbonyl oxy group, amino group (heterocycle amino group, anilino group is included.), to display acyl amino group, ureido group, sulfamoyl amino group, alkoxy

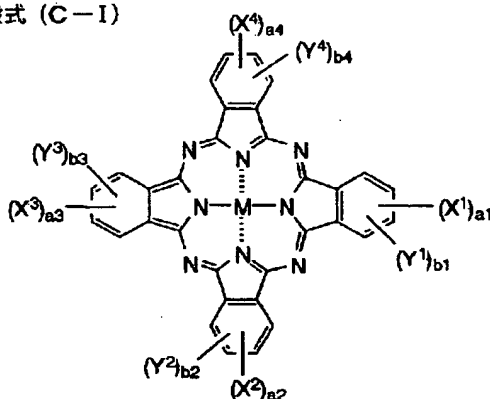
イルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルもしくはアリールチオ基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキルもしくはアリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、スルホ基、または複素環チオ基を表し、各基は更に置換されていても良い。

R¹とR⁵、またはR⁵とR⁶が結合して5または6員環を形成しても良い。

【0011】

【化4】

一般式 (C-I)



【0012】

式(C-I)中、X¹、X²、X³ および X⁴ はそれぞれ独立に、それぞれ独立に -SO-Z¹、-SO₂-Z¹、-SO₂NR²¹R²²、-CONR²¹R²² または -CO₂R²¹ を表す。

Z¹ は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基を表す。

R²¹、R²² はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基を表す。

Y¹、Y²、Y³ および Y⁴ はそれぞれ独立に、一価の置換基を表す。

a¹~a⁴、b¹~b⁴ はそれぞれ X¹~X⁴ および Y¹~Y⁴ の置換基数を表す。

carbonyl amino group、 aryloxy carbonyl amino group、 alkyl or aryl sulfonyl amino group、 heterocycle sulfonyl amino group、 nitro group、 alkyl or aryl thio group、 alkyl or aryl sulfonyl group、 heterocycle sulfonyl group、 alkyl or aryl sulfinyl group、 heterocycle sulfinyl group、 sulfamoyl group、 sulfo group、 or heterocycle thio group, as foreach basis furthermore optionally substitutable.

R¹ and R⁵, or R⁵ and R⁶ connecting, it is good forming 5 or 6 members rings.

【0011】

[Chemical Formula 4]

【0012】

In type (C-I), in respective independence, -SO-Z¹、-SO₂-Z¹、-SO₂NR²¹R²²、-CONR²¹R²² or -CO₂R²¹ you display X¹、X²、X³ and X⁴ in respective independence.

Z¹ displays substituted or unsubstituted alkyl group、 substituted or unsubstituted cycloalkyl group、 substituted or unsubstituted alkenyl group、 substituted or unsubstituted aralkyl group、 substituted or unsubstituted aryl group、 substituted or unsubstituted heterocyclic group.

R²¹、R²² in respective independence, displays hydrogen atom、 substituted or unsubstituted alkyl group、 substituted or unsubstituted cycloalkyl group、 substituted or unsubstituted alkenyl group、 substituted or unsubstituted aralkyl group、 substituted or unsubstituted aryl group、 substituted or unsubstituted heterocyclic group.

Y¹、Y²、Y³ and Y⁴ in respective independence, display the substituent of monovalent.

a¹~a⁴、b¹~b⁴ displays respective X¹~X⁴ and number of substituents of Y¹~Y⁴.

$a^1 \sim a^4$ はそれぞれ独立に 0~4 の数を表すが、全てが同時に 0 になることはない。

$b^1 \sim b^4$ はそれぞれ独立に 0~4 の数を表す。

なお、 $a^1 \sim a^4$ および $b^1 \sim b^4$ が 2 以上の数を表す時、複数の $X^1 \sim X^4$ および $Y^1 \sim Y^4$ はそれぞれそれぞれ同一でも異なってもよい。

M は水素原子、金属原子またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物である。

【0013】

(2)更にイエローインクとして、下記一般式(Y-I)で表される着色剤を含有することを特徴とする上記(1)記載のインクセット。

【0014】

【化 5】

一般式 (Y - I)



【0015】

式(Y-I)中、 A^{11} および B^{11} は各々独立して、置換されていてもよい複素環基を表す。

【0016】

(3)前記マゼンタインクが、2 種以上の異なるインク濃度の複数のインクとしてカラーインクセットに搭載されており、1 種のインク濃度に対して他種のインク濃度が 0.05~0.5 倍であることを特徴とする上記(1)または(2)記載のインクセット。

【0017】

(4)前記シアンインクが 2 種以上の異なるインク濃度の複数のインクとしてカラーインクセットに搭載されており、1 種のインク濃度に対して他種のインク濃度が 0.05~0.5 倍であることを特徴とする上記(1)~(3)のいずれかに記載のインクセット。

【0018】

(5)少なくともマゼンタインクとシアンインクとを、一体又は少なくともその一部を独立に収容しているカラーインクカートリッジにおいて、マゼンタインクとして、上記一般式(M-I)で表される着色剤を含有し、シアンインクとして、上記一般式(C-I)で表される着色剤を含有することを特徴と

$a^1 \sim a^4$ displays number 0 - 4 in respective independence, but there are not times when all becomes simultaneously 0.

$b^1 \sim b^4$ displays number 0 - 4 in respective independence.

Furthermore, when $a^1 \sim a^4$ and $b^1 \sim b^4$ display quantity of 2 or more, $X^1 \sim X^4$ and $Y^1 \sim Y^4$ of plural may be each one being the same respectively, differing.

M hydrogen atom, metal atom or is oxide, hydroxide or halide.

【0013】

(2) Furthermore as yellow ink, colorant which is displayed with the below-mentioned General Formula (Y-I) is contained ink set, which is stated in the above-mentioned (1) which is made feature

【0014】

[Chemical Formula 5]

【0015】

In type (Y-I), A^{11} and B^{11} independently, display the optionally substitutable heterocyclic group.

【0016】

(3) aforementioned magenta ink, is installed by color ink set as ink of plural of ink concentration where 2 kinds or more differ, ink concentration of other kinds 0.05 - 0.5 times vis-a-vis ink concentration of 1 kind and ink set. of above (1) or (2) statement which is made feature

【0017】

We are installed by color ink set as ink of plural of ink concentration where (4) aforementioned cyanide ink differs 2 kinds or more, ink concentration of other kind is 0.05 - 0.5 times vis-a-vis ink concentration of 1 kind and the description above which is made feature (1) - ink set. which is stated in any of (3)

【0018】

colorant which is displayed with above-mentioned General Formula (M-I) (5) at least one body or in color ink cartridge which accommodates part of that at least in independence, magenta ink and cyanide ink, as magenta ink, is contained, colorant which is displayed with above-mentioned General Formula (C-I) as cyanide ink, is contained ink cartridge.

するインクカートリッジ。

【0019】

(6)さらにイエローインクとして、上記一般式(Y-I)で表される着色剤の少なくとも1種を、一体又は少なくともその一部を独立に収容していることを特徴とする上記(5)記載のインクカートリッジ。

【0020】

(7)上記(1)~(4)のいずれかに記載のインクセットを用いたインクジェットプリンター。

【0021】

(8)カラー印刷を行う際に、上記(1)~(4)のいずれかに記載のインクセットを用いることを特徴とする画像記録方法。

【0022】

上記各態様において、ブラックインクは含まれていないが、着色剤としてブラックの染料を用いたブラックインクを含めたカラーインクセット、カラーインクカートリッジとすることもできる。

また、上記態様におけるカラーインクセット、カラーインクカートリッジに、着色剤としてブラックの顔料を用いたブラックインクを含めたインクセット、インクカートリッジとすることもできる。

【0023】

【発明の実施の形態】

以下に本発明についてさらに詳細に説明する。

〈マゼンタインク〉本発明における上記一般式(M-I)で表される着色剤について説明する。

一般式(M-I)において、 A^1 は5員複素環ジアゾ成分 A^1-NH_2 の残基を表す。

複素環のヘテロ原子の例には、N、O、およびSを挙げることができる。

好ましくは含窒素5員複素環であり、複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。

Aの好ましい複素環の例には、ピラゾール環、イミダゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環を挙げる事ができる。

各複素環基は更に置換基を有していても良い。

which is made feature

[0019]

(6) Furthermore as yellow ink, ink cartridge. which is stated in theabove-mentioned (5) which at least 1 kind of colorant which is displayedwith above-mentioned General Formula (Y-I), one body or accommodates thepart of that at least in independence and makes feature

[0020]

(7) description above (1) - ink jet printer. which uses ink set which isstated in any of (4)

[0021]

image recording method occasion where (8) color printing is done, descriptionabove (1) - of using ink set which is stated in any of (4)and making feature.

[0022]

In above-mentioned each embodiment, black ink is not included. It is possible also to make color ink set. color ink cartridge which includes black ink whichuses dye of black as colorant.

In addition, it is possible also to make ink set. ink cartridge which includes the black ink which uses pigment of black for color ink set. color ink cartridge in theabove-mentioned embodiment, as colorant.

[0023]

[Embodiment of the Invention]

Furthermore you explain in detail below concerning this invention.

You explain concerning colorant which is displayed with theabove-mentioned General Formula (M-I) in {magenta ink } this invention.

In General Formula (M-I), A^1 5 -member heterocycle diazo component A^1-NH_2 displays residue.

N, O, and S can be listed to example of heteroatom of the heterocycle.

With preferably nitrogen-containing 5-member heterocycle , aliphatic ring, aromatic ring or other heterocycle to heterocycle has been allowedto have condensed.

Is possible fact that pyrazole ring, imidazole ring, thiazole ring, isothiazole ring, thiadiazole ring, benzothiazole ring, benzoxazole ring, benzo isothiazole ring is listed as example of heterocycle where A is desirable.

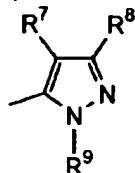
Each heterocyclic group furthermore is good having
replaced substituent

中でも下記一般式(M-a)から(M-f)で表されるピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環が好ましい。

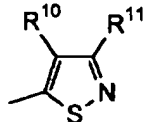
【0024】

【化 6】

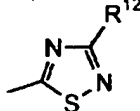
(M-a)



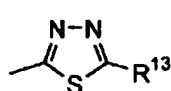
(M-b)



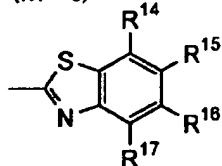
(M-c)



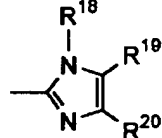
(M-d)



(M-e)



(M-f)



【0025】

上記一般式(M-a)から(M-f)において、 R^7 から R^{20} は一般式(M-I)における G^1 、 R^1 または R^2 と同じ置換基を表す。

一般式(M-a)から(M-f)のうち、好ましいのは一般式(M-a)、(M-b)で表されるピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましいのは一般式(M-a)で表されるピラゾール環である。

【0026】

一般式(M-I)において、 B^1 および B^2 は各々 $-CR^1=$ および $-CR^2=$ を表すか、またはいずれか一方が窒素原子、他方が $-CR^1=$ または $-CR^2=$ を表すが、各々 $-CR^1=$ および $-CR^2=$ を表すものがより好ましい。

【0027】

R^5 および R^6 は各々独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カ

possessed substituent.

pyrazole ring, imidazole ring, isothiazole ring, thiadiazole ring, benzothiazole ring which even among them from below-mentioned General Formula (M-a) is displayed with (M-f) is desirable.

【0024】

[Chemical Formula 6]

【0025】

From above-mentioned General Formula (M-a) in (M-f), from R^7 as for the R^{20} same substituent as G^1 , R^1 or R^2 in General Formula (M-I) is displayed.

Among (M-f), as for being desirable General Formula (M-a), with pyrazole ring, isothiazole ring which is displayed with (M-b), as for being most desirable it is a pyrazole ring which is displayed with General Formula (M-a) from General Formula (M-a).

【0026】

In General Formula (M-I), each $-CR^1=$ and $-CR^2=$ you display B^1 and the B^2 , or any one nitrogen atom, other display $-CR^1=$ or $-CR^2=$, but each those which $-CR^1=$ and $-CR^2=$ are displayed are more desirable.

【0027】

R^5 and R^6 hydrogen atom, aliphatic group, aromatic group, heterocyclic group, acyl group, alkoxy carbonyl group, aryloxy carbonyl group, display carbamoyl group,

ルバモイル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していても良い。

R^5 、 R^6 で表される好ましい置換基としては、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルまたはアリールスルホニル基を挙げる事ができる。

さらに好ましくは水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルまたはアリールスルホニル基である。

最も好ましくは、水素原子、アリール基、複素環基である。

各基は更に置換基を有していても良い。

ただし R^5 、 R^6 が同時に水素原子であることはない。

【0028】

G^1 、 R^1 および R^2 は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基(複素環アミノ基、アニリノ基を含む)、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルもしくはアリールチオ基、複素環チオ基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキルもしくはアリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、またはスルホ基を表し、各基は更に置換されていても良い。

【0029】

G^1 で表される置換基としては、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、複素環オキシ基、アミノ基(複素環アミノ基、アニリノ基を含む)、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールチオ基、または複素環チオ基が好ましく、更に好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキ

alkyl or aryl sulfonyl group, or the sulfamoyl group in each independence, each basis furthermore is good having possessed substituent.

It can list hydrogen atom, aliphatic group, aromatic group, heterocyclic group, acyl group, alkyl or aryl sulfonyl group as desirable substituent where it is displayed with R^5 , R^6 .

Furthermore it is a preferably hydrogen atom, aromatic group, heterocyclic group, acyl group, alkyl or aryl sulfonyl group.

It is a most preferably, hydrogen atom, aryl group, heterocyclic group.

Each basis furthermore is good having possessed substituent.

However there are not times when R^5 , R^6 is hydrogen atom simultaneously.

【0028】

G^1 , R^1 and R^2 independently, hydrogen atom, halogen atom, aliphatic group, aromatic group, heterocyclic group, cyano group, carboxyl group, carbamoyl group, alkoxy carbonyl group, aryloxy carbonyl group, heterocycle oxycarbonyl group, acyl group, hydroxyl group, alkoxy group, aryloxy group, heterocycle oxy group, silyl oxy group, acyloxy group, carbamoyl oxy group, alkoxy carbonyl oxy group, aryloxy carbonyl oxy group, amino group (heterocycle amino group, anilino group is included.), to display acyl amino group, ureido group, sulfamoyl amino group, alkoxy carbonyl amino group, aryloxy carbonyl amino group, alkyl or aryl sulfonyl amino group, heterocycle sulfonyl amino group, nitro group, alkyl or aryl thio group, heterocycle thio group, alkyl or aryl sulfonyl group, heterocycle sulfonyl group, alkyl or aryl sulfinyl group, heterocycle sulfinyl group, sulfamoyl group, or sulfo group, as for each basis furthermore optionally substitutable.

【0029】

hydrogen atom, halogen atom, aliphatic group, aromatic group, hydroxyl group, alkoxy group, aryloxy group, acyloxy group, heterocycle oxy group, amino group (heterocycle amino group, anilino group is included.), acyl amino group, ureido group, sulfamoyl amino group, alkoxy carbonyl amino group, aryloxy carbonyl amino group, alkyl or aryl thio group, or heterocycle thio group is desirable as substituent which is displayed with G^1 , furthermore preferably hydrogen atom, halogen atom, alkyl group, hydroxyl group, alkoxy group, aryloxy

シ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アミノ基(複素環アミノ基、アニリノ基を含む)またはアシルアミノ基であり、中でも水素原子、アニリノ基、アシルアミノ基が最も好ましい。

各基は更に置換基を有していても良い。

[0030]

R^1 、 R^2 で表される好ましい置換基は、水素原子、アルキル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基を挙げる事ができる。

各基は更に置換基を有していても良い。

R^1 と R^5 、または R^5 と R^6 が結合して 5 または 6 員環を形成しても良い。

A^1 、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 または G^1 で表される各置換基が更に置換基を有する場合の置換基としては、上記 G^1 、 R^1 、 R^2 で挙げた置換基を挙げる事ができる。

[0031]

本発明の染料が水溶性染料である場合には、 A^1 、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 および G^1 上のいずれかの位置に置換基としてさらにイオン性親水性基を有することが好ましい。

置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシ基、ホスホノ基および 4 級アンモニウム基等が含まれる。

前記イオン性親水性基としては、カルボキシ基、ホスホノ基およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシ基、スルホ基が好ましい。

カルボキシ基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン(例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等)および有機カチオン(例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルホスホニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン等)が含まれる。

[0032]

本明細書において、脂肪族基はアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基および置換アラルキル基を意味する。

脂肪族基は分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。

脂肪族基の炭素原子数は 1~20 であることが好ましく、1~16 であることがさらに好ましい。

group, acyloxy group, amino group (heterocycle amino group, anilino group is included.)or with acyl amino group, hydrogen atom, anilino group, acyl amino group is most desirable even among them.

Each basis furthermore is good having possessed substituent.

[0030]

Can desirable substituent where it is displayed with R^1 、 R^2 , list the hydrogen atom, alkyl group, alkoxy carbonyl group, carboxyl group, carbamoyl group, hydroxyl group, alkoxy group, cyano group.

Each basis furthermore is good having possessed substituent.

R^1 and R^5 , or R^5 and R^6 connecting, it is good forming 5 or 6 members rings.

It can list substituent which is listed with above-mentioned G^1 、 R^1 、 R^2 each substituent which is displayed with A^1 、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 or G^1 furthermore as substituent when it possesses substituent.

[0031]

When dye of this invention is water soluble dye, furthermore it possesses the ionic hydrophilic group in position of any on A^1 、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 and G^1 as the substituent, it is desirable.

sulfo group, carboxyl group, phosphono group and quaternary ammonium group etc are included in ionic hydrophilic group as substituent.

As aforementioned ionic hydrophilic group, carboxyl group, phosphono group and sulfo group are desirable, especially carboxyl group, sulfo group is desirable.

ammonium ion, alkali metal ion (Example and lithium ion, sodium ion, potassium ion etc) and organic cation (Example and tetramethyl ammonium ion, tetramethyl phosphonium ion, tetramethyl guanidinium ion etc) is included in example of the counterion to which carboxyl group, phosphono group and sulfo group are good even with state of salt, form salt.

[0032]

In this specification, aliphatic group means alkyl group, substituted alkyl group, alkenyl group, substituted alkenyl group, alkynyl group, substituted alkynyl group, aralkyl group and substituted aralkyl group.

aliphatic group has been allowed to have possessed branching, in addition to form ring is possible.

number of carbon atoms of aliphatic group is 1 - 20, it is desirable, 1 - 16 is, furthermore it is desirable.

アラルキル基および置換アラルキル基のアリール部分はフェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。

脂肪族基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、t-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル、シクロヘキシル基、ベンジル基、2-フェネチル基、ビニル基、およびアリル基を挙げる事ができる。

【0033】

本明細書において、芳香族基はアリール基および置換アリール基を意味する。

アリール基は、フェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。

芳香族基の炭素原子数は 6-20 であることが好ましく、6 から 16 がさらに好ましい。

芳香族基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニルおよび m-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。

複素環基には、置換基を有する複素環基および無置換の複素環基が含まれる。

複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。

前記複素環基としては、5 員または 6 員環の複素環基が好ましい。

前記置換基の例には、脂肪族基、ハロゲン原子、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、イオン性親水性基などが含まれる。

前記複素環基の例には、2-ピリジル基、2-チエニル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基および2-フリル基が含まれる。

【0034】

アルキル及びアリールスルホニル基には、置換基を有するアルキル及びアリールスルホニル基、無置換のアルキル及びアリールスルホニル基が含まれる。

アルキル及びアリールスルホニル基の例としては、それぞれメチルスルホニル基およびフェニルスルホニル基を挙げる事ができる。

アルキル及びアリールスルフィニル基には、置換基を有するアルキル及びアリールスルフィニ

aryl portion of aralkyl group and substituted aralkyl group is phenyl or naphthyl, it is desirable, phenyl especially is desirable.

Is possible fact that methyl, ethyl, butyl, isopropyl, t-butyl, hydroxyethyl, methoxyethyl, cyanoethyl, trifluoromethyl, 3- sulfo propyl, 4- sulfobutyl, cyclohexyl group, benzyl group, 2- phenethyl group, vinyl group, and allyl group are listed as example of aliphatic group.

[0033]

In this specification, aromatic group means aryl group and substituted aryl group.

aryl group is phenyl or naphthyl, it is desirable, the phenyl especially is desirable.

number of carbon atoms of aromatic group is 6 - 20, it is desirable, 16 furthermore is desirable from 6.

phenyl, p- tolyl, p- methoxyphenyl, o-chlorophenyl and m- (3 -sulfo propyl amino) phenyl are included in example of the aromatic group.

heterocyclic group and unsubstituted heterocyclic group which possess substituent are included in the heterocyclic group.

aliphatic ring, aromatic ring or other heterocycle to heterocycle has been allowed to have condensed.

As aforementioned heterocyclic group, 5 -member or 6-member ring heterocyclic group is desirable.

aliphatic group, halogen atom, alkyl and aryl sulfonyl group, acyl group, acyl amino group, sulfamoyl group, carbamoyl group, ionic hydrophilic group etc are included in example of the aforementioned substituent.

2 -pyridyl group, 2- thienyl group, 2- thiazolyl group, 2- benzo thiazolyl group, 2- benzo oxazolyl group and 2 -furyl group are included in example of the aforementioned heterocyclic group.

[0034]

alkyl and aryl sulfonyl group, unsubstituted alkyl and aryl sulfonyl group which possess substituent are included in alkyl and aryl sulfonyl group.

As example of alkyl and aryl sulfonyl group, respective methyl sulfonyl group and it is possible to list phenyl sulfonyl group.

alkyl and aryl sulfinyl group, unsubstituted alkyl and aryl sulfinyl group which possess substituent are included in alkyl

ル基、無置換のアルキル及びアリールスルフィニル基が含まれる。

アルキルおよびアリールスルフィニル基の例としては、それぞれメタンスルフィニル基およびフェニルスルフィニル基を挙げる事ができる。

アシル基には、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。

前記アシル基としては、炭素原子数が 1~12 のアシル基が好ましい。

前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。

前記アシル基の例には、アセチル基およびベンゾイル基が含まれる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

【0035】

アミノ基には、アルキル基、アリール基、複素環基で置換されたアミノ基が含まれ、アルキル基、アリール基、複素環基はさらに置換基を有していてもよい。

アルキルアミノ基としては、炭素原子数 1~12 のアルキルアミノ基が好ましい。

前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。

前記アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基およびジエチルアミノ基が含まれる。

アリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基および無置換のアリールアミノ基が含まれる。

前記アリールアミノ基としては、炭素原子数が 6~12 のアリールアミノ基が好ましい。

前記置換基の例としては、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。

前記アリールアミノ基の例としては、アニリノ基および 2-クロロアニリノ基が含まれる。

【0036】

アルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれる。

前記アルコキシ基としては、炭素原子数が 1~12 のアルコキシ基が好ましい。

前記置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。

and aryl sulfinyl group .

As example of alkyl and aryl sulfinyl group, respective methane sulfinyl group and it is possible to list phenyl sulfinyl group.

acyl group and unsubstituted acyl group which possess substituent are included in the acyl group .

As aforementioned acyl group, number of carbon atoms acyl group 1 - 12 is desirable.

ionic hydrophilic group is included in example of aforementioned substituent.

acetyl group and benzoyl group are included in example of the aforementioned acyl group.

As halogen atom, you can list fluorine atom, chlorine atom and bromine atom.

[0035]

amino group which is substituted with alkyl group, aryl group, heterocyclic group to be included by the amino group, as for alkyl group, aryl group, heterocyclic group furthermore optionally substituted.

As alkyl amino group, alkyl amino group of number of carbon atoms 1~12 is desirable.

ionic hydrophilic group is included in example of aforementioned substituent.

methylamino group and diethyl amino base are included in example of the aforementioned alkyl amino group.

aryl amino group and unsubstituted aryl amino group which possess substituent are included in the aryl amino group .

As aforementioned aryl amino group, number of carbon atoms aryl amino group 6 - 12 is desirable.

As example of aforementioned substituent, halogen atom, and ionic hydrophilic group are included.

As example of aforementioned aryl amino group, anilino group and 2-chloro anilino group are included.

[0036]

alkoxy group and unsubstituted alkoxy group which possess substituent are included in the alkoxy group .

As aforementioned alkoxy group, number of carbon atoms alkoxy group 1 - 12 is desirable.

alkoxy group, hydroxyl group, and ionic hydrophilic group are included in example of the aforementioned substituent.

前記アルコキシ基の例には、メキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基および 3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

【0037】

アリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基および無置換のアリールオキシ基が含まれる。

前記アリールオキシ基としては、炭素原子数が 6~12 のアリールオキシ基が好ましい。

前記置換基の例には、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。

前記アリールオキシ基の例には、フェノキシ基、p-メキシフェノキシ基および o-メキシフェノキシ基が含まれる。

【0038】

アシルアミノ基には、置換基を有するアシルアミノ基及び無置換のアシルアミノ基が含まれる。

前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が 2~12 のアシルアミノ基が好ましい。

前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。

前記アシルアミノ基の例には、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、N-フェニルアセチルアミノおよび 3,5-ジスルホベンゾイルアミノ基が含まれる。

【0039】

ウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。

前記ウレイド基としては、炭素原子数が 1~12 のウレイド基が好ましい。

前記置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。

前記ウレイド基の例には、3-メチルウレイド基、3,3-ジメチルウレイド基および 3-フェニルウレイド基が含まれる。

【0040】

スルファモイルアミノ基には、置換基を有するスルファモイルアミノ基および無置換のスルファモイルアミノ基が含まれる。

前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。

前記スルファモイルアミノ基の例には、N, N-ジ

methoxy group, ethoxy group, isopropoxy group, methoxy ethoxy group, hydroxyethoxy group and 3-carboxy propoxy group are included in example of theaforementioned alkoxy group.

[0037]

aryloxy group and unsubstituted aryloxy group which possess substituent are included in the aryloxy group.

As aforementioned aryloxy group, number of carbon atoms aryloxy group 6 - 12 is desirable.

alkoxy group, and ionic hydrophilic group are included in example of theaforementioned substituent.

phenoxy group, p- methoxy phenoxy group and o-methoxy phenoxy group are included in example of theaforementioned aryloxy group.

[0038]

acyl amino group and unsubstituted acyl amino group which possess substituent are included in the acyl amino group.

As aforementioned acyl amino group, number of carbon atoms acyl amino group 2 - 12 is desirable.

ionic hydrophilic group is included in example of aforementioned substituent.

acetylamino group, propanoyl amino group, benzoyl amino group, N- phenyl acetylamino and 3 and 5 -di sulfo benzoyl amino group are included in example of theaforementioned acyl amino group.

[0039]

ureido group and unsubstituted ureido group which possess substituent are included in the ureido group.

As aforementioned ureido group, number of carbon atoms ureido group 1 - 12 is desirable.

alkyl group and aryl group are included in example of theaforementioned substituent.

3 -methyl ureido group, 3, 3- dimethylureido basis and 3 -phenyl ureido group are included in example of theaforementioned ureido group.

[0040]

sulfamoyl amino group and unsubstituted sulfamoyl amino group which possess substituent are included in the sulfamoyl amino group.

alkyl group is included in example of aforementioned substituent.

N, N- dipropyl sulfamoyl amino is included in example of

プロピルスルファモイルアミノが含まれる。

【0041】

アルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基および無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。

前記アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2~12のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。

前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。

前記アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0042】

アルキル及びアリールスルホニルアミノ基には、置換基を有するアルキル及びアリールスルホニルアミノ基、および無置換のアルキル及びアリールスルホニルアミノ基が含まれる。

前記スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1~12のスルホニルアミノ基が好ましい。

前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。

前記スルホニルアミノ基の例には、メタンスルホニルアミノ基、N-フェニルメタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基、および3-カルボキシベンゼンスルホニルアミノ基が含まれる。

【0043】

カルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイル基が含まれる。

前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。

前記カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

【0044】

スルファモイル基には、置換基を有するスルファモイル基および無置換のスルファモイル基が含まれる。

前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。

前記スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジ-(2-ヒドロキシエチル)スルファモイル基が含まれる。

aforementioned sulfamoyl amino group.

[0041]

alkoxy carbonyl amino group and unsubstituted alkoxy carbonyl amino group which possess substituent are included in the alkoxy carbonyl amino group .

As aforementioned alkoxy carbonyl amino group, number of carbon atoms alkoxy carbonyl amino group 2 - 12 is desirable.

ionic hydrophilic group is included in example of aforementioned substituent.

ethoxy carbonyl amino group is included in example of aforementioned alkoxy carbonyl amino group.

[0042]

alkyl and aryl sulfonyl amino group, and unsubstituted alkyl and aryl sulfonyl amino group which possess the substituent are included in alkyl and aryl sulfonyl amino group .

As aforementioned sulfonyl amino group, number of carbon atoms sulfonyl amino group 1 - 12 is desirable.

ionic hydrophilic group is included in example of aforementioned substituent.

methane sulfonyl amino group, N- phenyl methane sulfonyl amino group, benzene sulfonyl amino group, and 3 -carboxy benzene sulfonyl amino group are included in example of theaforementioned sulfonyl amino group.

[0043]

carbamoyl group and unsubstituted carbamoyl group which possess substituent are included in the carbamoyl group .

alkyl group is included in example of aforementioned substituent.

methyl carbamoyl group and dimethyl carbamoyl group are included in example of theaforementioned carbamoyl group.

[0044]

sulfamoyl group and unsubstituted sulfamoyl group which possess substituent are included in the sulfamoyl group .

alkyl group is included in example of aforementioned substituent.

dimethyl sulfamoyl group and di- (2 -hydroxyethyl) sulfamoyl group are included in example of theaforementioned sulfamoyl group.

【0045】

アルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。

前記アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が 2~12 のアルコキシカルボニル基が好ましい。

前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。

前記アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基が含まれる。

【0046】

アシルオキシ基には、置換基を有するアシルオキシ基および無置換のアシルオキシ基が含まれる。

前記アシルオキシ基としては、炭素原子数 1~12 のアシルオキシ基が好ましい。

前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。

前記アシルオキシ基の例には、アセトキシ基およびベンゾイルオキシ基が含まれる。

【0047】

カルバモイルオキシ基には、置換基を有するカルバモイルオキシ基および無置換のカルバモイルオキシ基が含まれる。

前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。

前記カルバモイルオキシ基の例には、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

【0048】

アリールオキシカルボニル基には、置換基を有するアリールオキシカルボニル基および無置換のアリールオキシカルボニル基が含まれる。

前記アリールオキシカルボニル基としては、炭素原子数が 7~12 のアリールオキシカルボニル基が好ましい。

前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。

前記アリールオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基が含まれる。

【0049】

【0045】

alkoxy carbonyl group and unsubstituted alkoxy carbonyl group which possess substituent are included in the alkoxy carbonyl group .

As aforementioned alkoxy carbonyl group, number of carbon atoms alkoxy carbonyl group 2 - 12 is desirable.

ionic hydrophilic group is included in example of aforementioned substituent.

methoxycarbonyl group and ethoxy carbonyl group are included in example of theaforementioned alkoxy carbonyl group.

【0046】

acyloxy group and unsubstituted acyloxy group which possess substituent are included in the acyloxy group .

As aforementioned acyloxy group, acyloxy group of number of carbon atoms 1~12 is desirable.

ionic hydrophilic group is included in example of aforementioned substituent.

acetoxo group and benzoyl oxy group are included in example of theaforementioned acyloxy group.

【0047】

carbamoyl oxy group and unsubstituted carbamoyl oxy group which possess substituent are included in the carbamoyl oxy group .

alkyl group is included in example of aforementioned substituent.

N- methyl カルバモイル oxy group is included in example of theaforementioned carbamoyl oxy group.

【0048】

aryloxy carbonyl group and unsubstituted aryloxy carbonyl group which possess the substituent are included in aryloxy carbonyl group.

As aforementioned aryloxy carbonyl group, number of carbon atoms aryloxy carbonyl group 7 - 12 is desirable.

ionic hydrophilic group is included in example of aforementioned substituent.

phenoxy carbonyl group is included in example of aforementioned aryloxy carbonyl group.

【0049】

アリールオキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルアミノ基および無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。

前記アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が 7~12 のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。

前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。

前記アリールオキシカルボニルアミノ基の例には、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0050】

アルキル、アリール及び複素環チオ基には、置換基を有するアルキル、アリール及び複素環チオ基と無置換のアルキル、アリール及び複素環チオ基が含まれる。

前記アルキル、アリール及び複素環チオ基としては、炭素原子数が 1 から 12 のものが好ましい。

前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。

前記アルキル、アリール及び複素環チオ基の例には、メチルチオ基、フェニルチオ基、2-ピリジルチオ基が含まれる。

【0051】

シリルオキシ基には、炭素数が 1~12 の脂肪族基、芳香族基が置換したシリルオキシ基が好ましい。

前記シリルオキシ基の例には、トリメチルシリルオキシ、ジフェニルメチルシリルオキシが含まれる。

【0052】

複素環オキシ基には、置換基を有する複素環オキシ基および無置換の複素環オキシ基が含まれる。

前記複素環オキシ基としては炭素数 2~12 のものが好ましい。

前記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、イオン性水酸基を挙げることができる。

前記複素環オキシ基の例には、3-ピリジルオキシ基、3-チエニルオキシ基を挙げることができる。

【0053】

アルコキシカルボニルオキシ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルオキシ基および無

aryloxy carbonyl amino group and unsubstituted aryloxy carbonyl amino group which possess substituent are included in aryloxy carbonyl amino group .

As aforementioned aryloxy carbonyl amino group, number of carbon atoms aryloxy carbonyl amino group 7 - 12 is desirable.

ionic hydrophilic group is included in example of aforementioned substituent.

phenoxy carbonyl amino group is included in example of aforementioned aryloxy carbonyl amino group.

【0050】

alkyl, aryl and heterocycle thio group and unsubstituted alkyl, aryl and heterocycle thio group which possess the substituent are included in alkyl, aryl and heterocycle thio group .

As aforementioned alkyl, aryl and heterocycle thio group, number of carbon atoms those of 1 to 12 is desirable.

ionic hydrophilic group is included in example of aforementioned substituent.

methylthio group, phenylthio group, 2- pyridyl thio group is included in aforementioned alkyl, aryl and example of heterocycle thio group.

【0051】

carbon number silyl oxy group which aliphatic group, aromatic group 1 - 12 substitutes is desirable in the silyl oxy group .

trimethylsilyl oxy, diphenylmethyl silyl oxy is included in example of aforementioned silyl oxy group.

【0052】

heterocycle oxy group and unsubstituted heterocycle oxy group which possess substituent are included in the heterocycle oxy group .

Those of carbon number 2~12 are desirable as aforementioned heterocycle oxy group.

alkyl group, alkoxy group, ionic hydroxy group can be listed to example of aforementioned substituent.

3 -pyridyloxy group, 3- thienyloxy group can be listed to example of aforementioned heterocycle oxy group.

【0053】

alkoxy carbonyl oxy group and unsubstituted alkoxy carbonyl oxy group which possess substituent are included in the

置換のアルコキシカルボニルオキシ基が含まれる。

前記アルコキシカルボニルオキシ基としては炭素数 2~12 のものが好ましい。

前記アルコキシカルボニルオキシ基の例には、メトキシカルボニルオキシ基、イソプロポキシカルボニルオキシ基を挙げることができる。

【0054】

アリールオキシカルボニルオキシ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルオキシ基および無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基が含まれる。

前記アリールオキシカルボニルオキシ基としては炭素数 7~12 のものが好ましい。

前記アリールオキシカルボニルオキシ基の例にはフェノキシカルボニルオキシ基を挙げることができる。

【0055】

複素環オキシカルボニル基には、置換基を有する複素環オキシカルボニル基および無置換の複素環オキシカルボニル基が含まれる。

前記複素環オキシカルボニル基としては炭素数が 2~12 の複素環オキシカルボニル基が好ましい。

前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。

前記複素環オキシカルボニル基の例には、2-ピリジルオキシカルボニル基が含まれる。

【0056】

複素環スルホニルアミノ基には、置換基を有する複素環スルホニルアミノ基および無置換の複素環スルホニルアミノ基が含まれる。

前記複素環スルホニルアミノ基としては、炭素数が 1~12 の複素環スルホニルアミノ基が好ましい。

前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。

前記複素環スルホニルアミノ基の例には、2-チオフエンスルホニルアミノ基、3-ピリジンスルホニルアミノ基が含まれる。

【0057】

複素環スルホニル基には、置換基を有する複素環スルホニル基および無置換の複素環スル

alkoxy carbonyl oxy group .

Those of carbon number 2~12 are desirable as aforementioned alkoxy carbonyl oxy group.

methoxycarbonyl oxy basis, isopropoxy carbonyl oxy group can be listed to example of theaforementioned alkoxy carbonyl oxy group.

[0054]

aryloxy carbonyl oxy group and unsubstituted aryloxy carbonyl oxy group which possess substituent are included in the aryloxy carbonyl oxy group .

Those of carbon number 7~12 are desirable as aforementioned aryloxy carbonyl oxy group.

phenoxy carbonyl oxy group can be listed to example of aforementioned aryloxy carbonyl oxy group.

[0055]

heterocycle oxycarbonyl group and unsubstituted heterocycle oxycarbonyl group which possess substituent are included in the heterocycle oxycarbonyl group .

carbon number heterocycle oxycarbonyl group 2 - 12 is desirable as aforementioned heterocycle oxycarbonyl group.

ionic hydrophilic group is included in example of aforementioned substituent.

2 -pyridyloxy carbonyl group is included in example of theaforementioned heterocycle oxycarbonyl group.

[0056]

heterocycle sulfonyl amino group and unsubstituted heterocycle sulfonyl amino group which possess substituent are included in the heterocycle sulfonyl amino group .

As aforementioned heterocycle sulfonyl amino group, carbon number heterocycle sulfonyl amino group 1 - 12 is desirable.

ionic hydrophilic group is included in example of aforementioned substituent.

2 -thiophene sulfonyl amino group, 3- pyridine sulfonyl amino group are included in example of aforementioned heterocycle sulfonyl amino group.

[0057]

heterocycle sulfonyl group and unsubstituted heterocycle sulfonyl group which possess substituent are included in the

ホニル基が含まれる。

前記複素環スルホニル基としては、炭素数が1~12の複素環スルホニル基が好ましい。

前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。

前記複素環スルホニル基の例には、2-チオフェンスルホニル基、3-ピリジンスルホニル基が含まれる。

【0058】

複素環スルフィニル基には、置換基を有する複素環スルフィニル基および無置換の複素環スルフィニル基が含まれる。

前記複素環スルフィニル基としては、炭素数が1~12の複素環スルフィニル基が好ましい。

前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。

前記複素環スルフィニル基の例には、4-ピリジンスルフィニル基が含まれる。

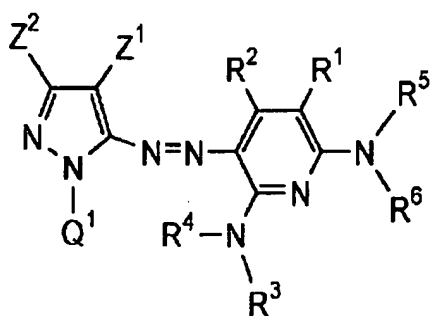
【0059】

本発明の一般式(M-I)で表される着色剤において、特に好ましい構造は、下記一般式(M-II)で表されるものである。

【0060】

【化7】

一般式 (M-II)



【0061】

式(M-II)中、Z¹はハメットの置換基定数σ_p値が0.20以上の電子吸引性基を表す。

Z¹はσ_p値が0.30以上の電子吸引基であることが好ましく、σ_p値が0.45以上の電子吸引基で

heterocycle sulfonyl group .

As aforementioned heterocycle sulfonyl group, carbon number heterocycle sulfonyl group 1 - 12 is desirable.

ionic hydrophilic group is included in example of aforementioned substituent.

2 -thiophene sulfonyl group, 3- pyridine sulfonyl group are included in example of aforementioned heterocycle sulfonyl group.

[0058]

heterocycle sulfinyl group and unsubstituted heterocycle sulfinyl group which possess substituent are included in the heterocycle sulfinyl group .

As aforementioned heterocycle sulfinyl group, carbon number heterocycle sulfinyl group 1 - 12 is desirable.

ionic hydrophilic group is included in example of aforementioned substituent.

4 -pyridine sulfinyl group are included in example of aforementioned heterocycle sulfinyl group.

[0059]

Especially desirable structure is something which is displayed with below-mentioned General Formula (M-II) in colorant which is displayed with the General Formula (M-I) of this invention.

[0060]

[Chemical Formula 7]

[0061]

In type (M-II), as for Z¹ substituent constant; σ_p of Hammett _p value displays electron withdrawing group of 0.20 or greater.

Z¹ the; σ_p value is electron withdrawing group of 0.30 or greater, it is desirable, the; σ_p value is electron

あることが更に好ましく、 σ_p 値が 0.6 以上の電子吸引基であることが特に好ましい。

また σ_p 値が 1.0 以下の電子吸引性基であることが好ましい。

好ましい具体的な置換基については後述する電子吸引性置換基を挙げることができるが、中でも、炭素数 2~12 のアシル基、炭素数 2~12 のアルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数 1~12 のアルキルスルホニル基、炭素数 6~18 のアリールスルホニル基、炭素数 1~12 のカルバモイル基及び炭素数 1~12 のハロゲン化アルキル基が好ましい。

特に好ましいものは、シアノ基、炭素数 1~12 のアルキルスルホニル基、炭素数 6~18 のアリールスルホニル基であり、最も好ましいものはシアノ基である。

[0062]

式(M-II)における R^1 、 R^2 、 R^5 および R^6 はそれぞれ一般式(M-I)における R^1 、 R^2 、 R^5 および R^6 と同義である。

R^3 および R^4 は各々独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表す。

中でも水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキル及びアリールスルホニル基が好ましく、水素原子、芳香族基、複素環基が特に好ましい。

Z^2 は水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表す。

Q^1 は水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表す。

中でも Q^1 は 5~8 員環を形成するのに必要な非金属原子群からなる基が好ましい。

前記 5~8 員環は置換されていてもよいし、飽和環であっても不飽和結合を有していてもよい。

その中でも特に芳香族基、複素環基が好ましい。

好ましい非金属原子としては、窒素原子、酸素原子、イオウ原子または炭素原子が挙げられる。

withdrawing group of 0.45 or greater, furthermore it is desirable, the σ_p value is electron withdrawing group of 0.6 or greater, especially it is desirable.

In addition the σ_p value is electron withdrawing group of 1.0 or below, it is desirable.

Concerning desirable exemplary substituent electron withdrawing substituent which it mentions later can be listed, but, carbamoyl group of aryl sulfonyl group, carbon number 1~12 of alkyl sulfonyl group, carbon number 6~18 of alkyl oxycarbonyl group, nitro group, cyano group, carbon number 1~12 of acyl group, carbon number 2~12 of carbon number 2~12 and halogenated alkyl group of carbon number 1~12 are desirable even among them.

Especially as for desirable ones, with aryl sulfonyl group of alkyl sulfonyl group, carbon number 6~18 of the cyano group, carbon number 1~12, as for most desirable one it is a cyano group.

[0062]

As for R^1 , R^2 , R^5 and R^6 in type (M-II) R^1 , R^2 , R^5 and R^6 in respective General Formula (M-I) and it is synonymous.

R^3 and R^4 hydrogen atom, aliphatic group, aromatic group, heterocyclic group, acyl group, alkoxy carbonyl group, aryloxy carbonyl group, display carbamoyl group, alkyl or aryl sulfonyl group, or the sulfamoyl group in each independence.

hydrogen atom, aromatic group, heterocyclic group, acyl group, alkyl and aryl sulfonyl group are desirable even among them, hydrogen atom, aromatic group, heterocyclic group especially is desirable.

Z^2 displays hydrogen atom, aliphatic group, aromatic group or heterocyclic group.

Q^1 displays hydrogen atom, aliphatic group, aromatic group or heterocyclic group.

Q^1 basis which consists of nonmetal atom group which is necessary in order to form 5 - 8 - member ring is desirable even among them.

Description above 5 - 8 - member ring do, optionally substitutable are possible to have possessed unsaturated bond even with saturated ring.

Even among those especially aromatic group, heterocyclic group is desirable.

As desirable nonmetal atom, you can list nitrogen atom, oxygen atom, sulfur atom or carbon atom.

そのような環構造の具体例としては、例えばベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロヘキセン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、オキサン環、スルホラン環およびチアン環等が挙げらる。

【0063】

一般式(M-II)で説明した各基は更に置換基を有していても良い。

これらの各基が更に置換基を有する場合、該置換基としては、前記一般式(M-I)で説明した置換基、 G^1 、 R^1 、 R^2 で例示した基やイオン性親水性基が挙げられる。

【0064】

ここで、本明細書中で用いられるハメットの置換基定数 σ_p 値について説明する。

ハメット則はベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年にL. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。

ハメット則に求められた置換基定数には σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean 編、「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年(Mc Graw-Hill)や「化学の領域」増刊、122号、96-103頁、1979年(南光堂)に詳しい。

尚、本発明において各置換基をハメットの置換基定数 σ_p により限定したり、説明したりするが、これは上記の成書で見出せる、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に含まれるであろう置換基をも含むことはいうまでもない。

また、本発明の一般式(M-I)および(M-II)の中には、ベンゼン誘導体ではない物も含まれるが、置換基の電子効果を示す尺度として、置換位置に関係なく σ_p 値を使用する。

本発明においては、 σ_p 値をこのような意味で使用する。

As embodiment of that kind of ring structure, for example benzene ring, cyclopentane ring, cyclohexane ring, cycloheptane ring, cyclooctane ring, cyclohexene ring, pyridine ring, pyrimidine ring, pyrazine ring, pyridazine ring, triazine ring, imidazole ring, benzimidazole ring, oxazole ring, benzoxazole ring, thiazole ring, benzothiazole ring, oxane ring, sulfolane ring and thiane ring etc listing and others.

【0063】

Each basis which is explained with General Formula (M-II) furthermore is good having possessed substituent.

When these each bases furthermore it possesses substituent, you can list basis and ionic hydrophilic group which were illustrated with substituent, G^1 , R^1 , R^2 which is explained with aforementioned General Formula (M-I) as said substituent.

【0064】

Here, you explain substituent constant; σ_p of Hammett which is used in this specification concerning value.

Hammett rule in order to discuss influence of substituent which is caused to reaction or equilibrium of benzene derivative to quantitative is the empirical rule which is lectured by L. P. Hammett in 1935, but as for this the today adequacy is recognized widely.

The; σ_p value and the; σ_m there is a value in substituent constant which was sought from Hammett rule, discovers these values in the many general forming books it is possible, but for example J. A. Dean compilation, "Lange's handbook of Chemistry" 12th editions, 1979 (Mc Graw-Hill) and "domain of chemistry" supplement, 122 number, it is detailed in 96 - 103 page, 1979 (Nanko hall).

Furthermore regarding to this invention, it limits each substituent constant; σ_p of Hammett due to σ_p , explains, but you discover this in the above-mentioned forming book, of being limited in only substituent which has literature known value, it is not a meaning, Even when value being literature unknown, when it measured on basis of Hammett rule as for including also substituent which is wrapped in its range it is not necessary to say.

In addition, General Formula of this invention (M-I) and, also those which are not a benzene derivative are included in (M-II), but, the; σ_p value is used as the measure which shows electron effect of substituent, regardless of the substituted position.

Regarding to this invention, the; σ_p you use value in this kind of sense.

【0065】

ハメット置換基定数 σ_p 値が 0.60 以上の電子吸引性基としては、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基(例えばメタンスルホニル基、アリールスルホニル基(例えばベンゼンスルホニル基))を例として挙げることができる。ハメット σ_p 値が 0.45 以上の電子吸引性基としては、上記に加えアシル基(例えばアセチル基)、アルコキシカルボニル基(例えばドデシルオキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基(例えば、m-クロロフェノキシカルボニル)、アルキルスルフィニル基(例えば、n-プロピルスルフィニル)、アリールスルフィニル基(例えばフェニルスルフィニル)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル、N,N-ジメチルスルファモイル)、ハロゲン化アルキル基(例えば、トリフロロメチル)を挙げることができる。)

【0066】

ハメット置換基定数 σ_p 値が 0.30 以上の電子吸引性基としては、上記に加え、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル、N,N-ジブチルカルバモイル)、ハロゲン化アルコキシ基(例えば、トリフロロメチルオキシ)、ハロゲン化アリールオキシ基(例えば、ペンタフロロフェニルオキシ)、スルホニルオキシ基(例えばメチルスルホニルオキシ基)、ハロゲン化アルキルチオ基(例えば、ジフロロメチルチオ)、2 つ以上の σ_p 値が 0.15 以上の電子吸引性基で置換されたアリール基(例えば、2,4-ジニトロフェニル、ペンタクロロフェニル)、および複素環(例えば、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンズイミダゾリル)を挙げることができる。

σ_p 値が 0.20 以上の電子吸引性基の具体例としては、上記に加え、ハロゲン原子などが挙げられる。

【0067】

前記一般式(M-I)で表されるアゾ色素として特に好ましい置換基の組み合わせは、 R^5 および R^6 として好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、スルホニル基、アシル基であり、さらに好ましくは水素原子、アリール基、複素環基、スルホニル基であり、最も好ましくは、水素原子、アリール基、複素環基である。

ただし、 R^5 および R^6 が共に水素原子であることは無い。

G^1 として好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アシル

【0065】

Hammett substituent constant; σ_p value as electron withdrawing group of 0.60 or greater, cyano group, nitro group, alkyl sulfonyl group (You can list for example methane sulfonyl group, aryl sulfonyl group (for example benzene sulfonyl group) as example. Hammett; σ_p value as electron withdrawing group of 0.45 or greater, acyl group (for example acetyl group), alkoxy carbonyl group (for example dodecyl oxycarbonyl group), aryloxy carbonyl group (for example m-chlorophenoxy carbonyl), alkyl sulfinyl group (for example n-propyl sulfinyl), aryl sulfinyl group (for example phenyl sulfinyl), the sulfamoyl group (for example N-ethyl sulfamoyl, N,N-dimethyl sulfamoyl), halogenated alkyl group (for example trifluoromethyl) can be listed in addition to description above.)

【0066】

Hammett substituent constant; σ_p value as electron withdrawing group of 0.30 or greater, acyloxy group (for example acetoxy), carbamoyl group (for example N-ethyl carbamoyl, N,N-dibutyl carbamoyl), halogenated alkoxy group (for example trifluoromethyl oxy), aryl halide oxy basis (for example pentafluorophenyl oxy), sulfonyloxy group (for example methyl sulfonyloxy group), the alkyl halide thio group (for example difluoro methylthio), the; σ_p of 2 or more σ_p aryl group where value is substituted with electron withdrawing group of 0.15 or greater (for example 2,4-dinitrophenyl, penta chlorophenyl), and heterocycle (for example 2-benzoxazolyl, 2-benzothiazolyl, 1-phenyl-2-benzimidazolyl) can be listed in addition to description above.

The; σ_p value as embodiment of electron withdrawing group of 0.20 or greater, you can list halogen atom etc in addition to description above.

【0067】

As azo dye which is displayed with aforementioned General Formula (M-I) especially combination of desirable substituent, with preferably, hydrogen atom, alkyl group, aryl group, heterocyclic group, sulfonyl group, acyl group, furthermore with preferably hydrogen atom, aryl group, heterocyclic group, sulfonyl group, is most preferably, hydrogen atom, aryl group, heterocyclic group as R^5 and R^6 .

However, there are not times when R^5 and R^6 are the hydrogen atom together.

With preferably, hydrogen atom, halogen atom, alkyl group, hydroxyl group, amino group, acyl amino group,

アミノ基であり、さらに好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アシルアミノ基であり、もっとも好ましくは水素原子、アミノ基、アシルアミノ基である。

A¹のうち、好ましくはピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環であり、さらにはピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましくはピラゾール環である。

B¹および B²がそれぞれ -CR¹=および -CR²=であり、R¹、R²は各々好ましくは水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルバモイル基、カルボキシル基、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基であり、さらに好ましくは水素原子、アルキル基、シアノ基、カルバモイル基、アルコキシ基、カルボキシル基である。

【0068】

尚、前記一般式(M-I)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0069】

前記一般式(M-I)で表されるアゾ色素の具体例を以下に示すが、本発明に用いられるアゾ色素は、下記の例に限定されるものではない。

【0070】

【表1】

furthermore with preferably hydrogen atom, halogen atom, amino group, acyl amino group, most it is a preferably hydrogen atom, amino group, acyl amino group as the G¹.

Among A¹, with preferably pyrazole ring, imidazole ring, isothiazole ring, thiadiazole ring, benzothiazole ring, furthermore with pyrazole ring, isothiazole ring, it is a most preferably pyrazole ring.

B¹ and B² respectively with -CR¹= and -CR²=, as for R¹, R² with each preferably hydrogen atom, halogen atom, cyano group, carbamoyl group, carboxyl group, alkyl group, hydroxyl group, alkoxy group, alkoxy carbonyl group, furthermore are preferably hydrogen atom, alkyl group, cyano group, carbamoyl group, alkoxy group, carboxyl group.

【0068】

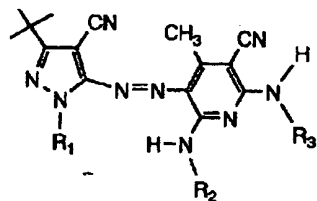
Furthermore compound which is a basis where at least one of various substituent description above is desirable concerning combination of substituent where compound which is displayed with aforementioned General Formula (M-I) is undesirable, is desirable, compound which is a basis where many various substituent description above are more desirable is more desirable, the all substituent compound which is a description above desirable basis is mostdesirable.

【0069】

embodiment of azo dye which is displayed with aforementioned General Formula (M-I) is shown below, but azo dye which is used for this invention isnot something which is limited as below-mentioned example.

【0070】

[Table 1]



色素	R ₁	R ₂	R ₃
a-1			
a-2			
a-3			
a-4			
a-5			
a-6			
a-7			

【0071】

[0071]

【表 2】

[Table 2]

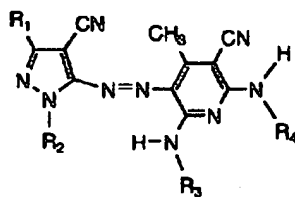
色素	R ₁	R ₂	R ₃
a-8			
a-9			
a-10			

【0072】

[0072]

【表 3】

[Table 3]



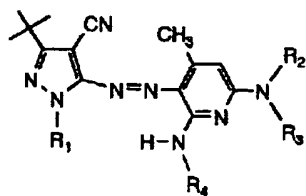
色素	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a-11				
a-12				
a-13				
a-14				
a-15				

【0073】

[0073]

【表 4】

[Table 4]



色素	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a-18				
a-17		-SO ₂ CH ₃		
a-18		-COCH ₃		
a-19				
a-20		-SO ₂ CH ₃		
a-21				

【0074】

【表 5】

[0074]

[Table 5]

色 素	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a-22				
a-23				
a-24				
a-25				
a-26				
a-27				

[0075]

[0075]

[表 6]

[Table 6]

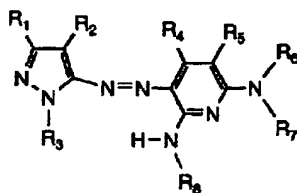
色 素	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a-28				
a-29				
a-30				

[0076]

[0076]

[表 7]

[Table 7]



色素	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
a-31		-CN		-H	-CONH ₂	-SO ₂ CH ₃		
a-32		-Br		-COOEt	-H		-C ₈ H ₁₇ (t)	-COCH ₃
a-33		-SO ₂ CH ₃		-CONH ₂	-H			-CO-
a-34		-CN		-H	-H			-SO ₂ CH ₃
a-35		-Br		-H	-CONH ₂			

【0077】

[0077]

【表 8】

[Table 8]

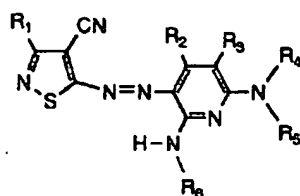
色素	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
a-36		-CN		-CH ₃	-H			
a-37		-CN		-CH ₃	-CN	-H		
a-38		-CN		-CH ₃	-CN	-H		
a-39		-CN		-CH ₃	-CN	-H		

[0078]

[0078]

[表 9]

[Table 9]



色索	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
b-1	-CH ₃	-CH ₃	-CN	-H		
b-2	-CH ₃	-CH ₃	-CN	-H		
b-3	-CH ₃	-CH ₃	-CONH ₂	-H		
b-4	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H		
b-5	-CH ₃	-H	-CN	-H		

[0079]

[0079]

[表 10]

[Table 10]

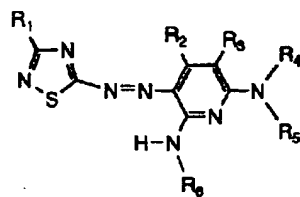
色索	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
b-6	-CH ₃	-CH ₃	-H			
b-7	-CH ₃	-CH ₃	-H			
b-8	-CH ₃	-H	-H	-SO ₂ CH ₃		

[0080]

[0080]

[表 11]

[Table 11]



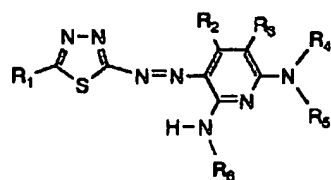
色素	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
c-1	-SCH ₃	-CH ₃	-CN	-H	-C ₈ H ₁₇ (t)	
c-2		-H	-CONH ₂	-H		
c-3	-S-CH ₂ -SO ₃ K	-CH ₃	-H			
c-4	-CH ₃	-CH ₃	-H			
c-5		-H	-H			-C ₈ H ₁₇ (t)

【0081】

[0081]

【表 12】

[Table 12]



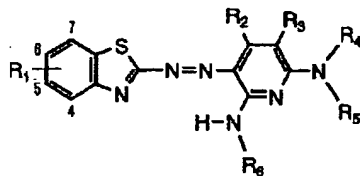
色素	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
d-1	-CH ₃	-CH ₃	-CN	-H		
d-2	-CH ₃	-CH ₃	-CN	-H		
d-3	-CH ₃	-H	-H			
d-4		-CH ₃	-CONH ₂	-H		
d-5		-CH ₃	-H			

【0082】

【0082】

【表 13】

【Table 13】



色素	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
e-1	5-Cl	-CH ₃	-CONH ₂	-H	-C ₆ H ₁₇ (t)	-C ₆ H ₁₇ (t)
e-2	5,6-diCl	-H	-H			
e-3	5,6-diCl	-CH ₃	-H			-COCH ₃
e-4	5-CH ₃	-H	-CN	-H		
e-5	5-NO ₂	-CH ₃	-H	-SO ₂ CH ₃		

【0083】

〈シアンインク〉本発明のシアンインクとしての着色剤は、オゾン等の酸化性ガスとの反応性を下げる等の目的のために、フタロシアニン骨格に電子求引性基を導入して酸化電位を 1.0V(vs SCE)よりも貴とすることが望ましい。

酸化電位は貴であるほど好ましく、酸化電位が 1.1V(vs SCE)よりも貴であるものがより好ましく、1.2V(vs SCE)より貴であるものが最も好ましい。

【0084】

酸化電位の値(Eox)は当業者が容易に測定することができる。

この方法に関しては、例えば P.Delahay 著 "New Instrumental Methods in Electrochemistry" (1954 年 Interscience Publishers 社刊) や A.J.Bard 他著 "Electrochemical Methods" (1980 年 John Wiley & Sons 社刊)、藤嶋昭他著 "電気化学測定法" (1984 年 技報堂出版社刊) に記載されている。

【0085】

具体的に酸化電位は、過塩素酸ナトリウムや過塩素酸テトラプロピルアンモニウムといった支持

【0083】

colorant as cyanide ink of {cyanide ink} this invention because of or other objective which lowers reactivity of ozone or other oxidizing gas, introducing electron seeking pulling characteristic basis into phthalocyanine skeleton, your with does oxidation potential in comparison with 1.0 V (vs SCE), it is desirable.

oxidation potential your extent which is is desirable, oxidation potential your those which are is more desirable in comparison with 1.1 V (vs SCE), 1.2 V (vs SCE) from your those which are are most desirable.

【0084】

Value (Eox) of oxidation potential can measure person skilled in the art easily.

In regard to this method, for example P.Delaha y work "New Instrumental method sin Electrochemistry" (1954 In terscience Publishers corporation publications) and A.J.Bard otherwork "electrochemical method s'' (1980 John Wiley & Sons corporation publications), it is stated in Fujishima Showa other work "electrochemistry measurement method" (1984 Gihodo Shuppan corporation publications).

【0085】

Concretely in solvent like dimethylformamide and acetonitrile which include the supporting electrolyte such as sodium

電解質を含むジメチルホルムアミドやアセトニトリルのような溶媒中に、被験試料を $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6}$ モル/リットル溶解して、サイクリックボルタメトリーや直流ポーラログラフィーを用いて SCE(飽和カロメル電極)に対する値として測定する。

この値は、液間電位差や試料溶液の液抵抗などの影響で、数 10 ミルボルト程度偏位することがあるが、標準試料(例えばハイドロキノン)を入れて電位の再現性を保証することができる。

なお、電位を一義的に規定する為、本発明では、 0.1 mol dm^{-3} の過塩素酸テトラプロピルアンモニウムを支持電解質として含むジメチルホルムアミド中(染料の濃度は $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$)で直流ポーラログラフィーにより測定した値(vs SCE)を染料の酸化電位とする。

【0086】

E_{ox} の値は試料から電極への電子の移りやすさを表わし、その値が大きい(酸化電位が貴である)ほど試料から電極への電子の移りにくい、言い換えれば、酸化されにくいことを表す。

化合物の構造との関連では、電子求引性基を導入することにより酸化電位はより貴となり、電子供与性基を導入することにより酸化電位はより卑となる。

本発明では、求電子剤であるオゾンとの反応性を下げるために、フタロシアニン骨格に電子求引性基を導入して酸化電位をより貴とすることが望ましい。

従って、置換基の電子求引性や電子供与性の尺度であるハメットの置換基定数 σ_p 値を用いれば、スルフィニル基、スルホニル基、スルファモイル基のように σ_p 値が大きい置換基を導入することにより酸化電位をより貴とすることができると言える。

【0087】

本発明においては、特に前記一般式(C-I)で表されるフタロシアニン系色素を用いることが好ましい。

【0088】

前記一般式(C-I)において、 X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 はそれぞれ独立に $-\text{SO}-Z^1$ 、 $-\text{SO}_2-Z^1$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^{21}\text{R}^{22}$ 、 $-\text{CONR}^{21}\text{R}^{22}$ または $-\text{CO}_2\text{R}^{21}$ を表す。

perchlorate and perchloric acid tetra propyl ammonium, $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6}$ mole/liter melting test sample, it measures oxidation potential, as value for SCE (saturated calomel electrode) making use of the cyclic voltammetry and direct current polarography.

This value does, with voltage difference between liquid and liquid resistance or other influence of sample solution, several 10 mill bolt extent displacement, is, but inserting standard sample (for example hydroquinone), you can guarantee reproducibility of potential.

Furthermore, in order to stipulate potential in significant, with the this invention, value (vs SCE) which was measured due to direct current polarography is designated as oxidation potential of dye with (As for concentration of dye $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$) in dimethylformamide which includes the perchloric acid tetra propyl ammonium of 0.1 mol dm^{-3} as supporting electrolyte.

【0086】

Value of E_{ox} displays moving cheapness of electron to the electrode from specimen, about (oxidation potential is your.) where that value is large electron to electrode is difficult to move from specimen, paraphrase れ, the oxidation it is difficult to be done, you display.

In connection with structure of compound, your with it becomes from oxidation potential by introducing electron seeking pulling characteristic basis, 卑 with it becomes from oxidation potential by introducing electron donating group.

With this invention, in order to lower reactivity of ozone which is a seeking electron agent, introducing electron seeking pulling characteristic basis into phthalocyanine skeleton, your with it does from oxidation potential, it is desirable.

Therefore, if it uses substituent constant σ_p value of Hammett which is a electron seeking pulling characteristic of substituent and a measure of electron donating, like sulfinyl group, sulfonyl group, sulfamoyl group you can say that from oxidation potential your with is possible by introducing substituent where the σ_p value is large.

【0087】

Regarding to this invention, it uses phthalocyanine type pigment which is displayed with especially aforementioned General Formula (C-I) it is desirable.

【0088】

In aforementioned General Formula (C-I), $-\text{SO}-Z^1$ 、 $-\text{SO}_2-Z^1$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^{21}\text{R}^{22}$ 、 $-\text{CONR}^{21}\text{R}^{22}$ or $-\text{CO}_2\text{R}^{21}$ you display X^1 、 X^2 、 X^3 and X^4 in respective independence.

これらの置換基の中でも、 $-\text{SO}-\text{Z}^1$ 、 $-\text{SO}_2-\text{Z}^1$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^{21}\text{R}^{22}$ または $-\text{CONR}^{21}\text{R}^{22}$ が好ましく、特に $-\text{SO}_2-\text{Z}^1$ または $-\text{SO}_2\text{NR}^{21}\text{R}^{22}$ が好ましく、 $-\text{SO}_2-\text{Z}^1$ が最も好ましい。

ここで、前述のように、その置換基数を表す $a^1 \sim a^4$ が 2 以上の数を表す時、複数の $X^1 \sim X^4$ はそれぞれ同一でも異なっても良く、それぞれ独立に上記のいずれかの基を表す。

また、 X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 は、それぞれ全く同じ置換基であっても良く、あるいは例えば X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 が全て $-\text{SO}_2-\text{Z}^1$ であるが各 Z^1 は異なるものを含む場合のように、同じ種類の置換基であるが部分的に互いに異なる置換基であっても良く、あるいは例えば $-\text{SO}_2-\text{Z}^1$ と $-\text{SO}_2\text{NR}^{21}\text{R}^{22}$ が同時に置換した場合のように、互いに異なる置換基を含んでも良い。

【0089】

Z^1 は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基を表す。

好ましくは、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基であり、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換複素環基が最も好ましい。

【0090】

R^{21} 、 R^{22} はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基を表す。

好ましくは水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基であり、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換複素環基が最も好ましい。

但し、 R^{21} 、 R^{22} がいずれも水素原子であることは好ましくない。

【0091】

R^{21} 、 R^{22} および Z^1 が表す置換または無置換のアルキル基としては、炭素原子数が 1~30 のアルキル基が好ましい。

特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、分岐のアルキル基が好ましく、特に

$-\text{SO}-\text{Z}^1$ 、 $-\text{SO}_2-\text{Z}^1$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^{21}\text{R}^{22}$ or $-\text{CONR}^{21}\text{R}^{22}$ is desirable even in these substituent, especially $-\text{SO}_2-\text{Z}^1$ or $-\text{SO}_2\text{NR}^{21}\text{R}^{22}$ is desirable, $-\text{SO}_2-\text{Z}^1$ is most desirable.

Here, aforementioned way, when $a^1 \sim a^4$ which displays number of substituents displays quantity of 2 or more, $X^1 \sim X^4$ of plural is good being being same respectively, differing, in respective independence above-mentioned any group displays.

In addition, but X^1 、 X^2 、 X^3 and X^4 are good even with each one completely same substituent, or for example X^1 、 X^2 、 X^3 and X^4 are all $-\text{SO}_2-\text{Z}^1$, but each Z^1 like when those which differ are included, is substituent of same types, are good even with substituent which partially mutually differs, or for example $-\text{SO}_2-\text{Z}^1$ like when $-\text{SO}_2\text{NR}^{21}\text{R}^{22}$ substituent simultaneously, It is good including substituent which differs mutually.

【0089】

Z^1 displays substituted or unsubstituted alkyl group, substituted or unsubstituted cycloalkyl group, substituted or unsubstituted alkenyl group, substituted or unsubstituted aralkyl group, substituted or unsubstituted aryl group, substituted or unsubstituted heterocyclic group.

With preferably, substituted or unsubstituted alkyl group, substituted or unsubstituted aryl group, substituted or unsubstituted heterocyclic group, even among those substituted alkyl group, substituted aryl group, substitution heterocyclic group is most desirable.

【0090】

R^{21} 、 R^{22} in respective independence, displays hydrogen atom, substituted or unsubstituted alkyl group, substituted or unsubstituted cycloalkyl group, substituted or unsubstituted alkenyl group, substituted or unsubstituted aralkyl group, substituted or unsubstituted aryl group, substituted or unsubstituted heterocyclic group.

With preferably hydrogen atom, substituted or unsubstituted alkyl group, substituted or unsubstituted aryl group, substituted or unsubstituted heterocyclic group, even among those hydrogen atom, substituted alkyl group, substituted aryl group, substitution heterocyclic group is most desirable.

However, R^{21} 、 R^{22} it is not desirable in each case to be a hydrogen atom.

【0091】

number of carbon atoms alkyl group 1 - 30 is desirable as substituted or unsubstituted alkyl group which R^{21} 、 R^{22} and Z^1 display.

Especially from reason that, alkyl group of branching is desirable, it raises solubility and ink stability of dye, when it

不斉炭素有する場合(ラセミ体での使用)が特に好ましい。

置換基の例としては、後述の Z^1 、 R^{21} 、 R^{22} 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。

中でも水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。

この他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していても良い。

【0092】

R^{21} 、 R^{22} および Z^1 が表す置換または無置換のシクロアルキル基としては、炭素原子数が 5~30 のシクロアルキル基が好ましい。

特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、不斉炭素有する場合(ラセミ体での使用)が特に好ましい。

置換基の例としては、後述の Z^1 、 R^{21} 、 R^{22} 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。

中でも水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。

この他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していても良い。

【0093】

R^{21} 、 R^{22} および Z^1 が表す置換または無置換のアルケニル基としては、炭素原子数が 2~30 のアルケニル基が好ましい。

特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、分岐のアルケニル基が好ましく、特に不斉炭素有する場合(ラセミ体での使用)が特に好ましい。

置換基の例としては、後述の Z^1 、 R^{21} 、 R^{22} 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 および Y^4 が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。

中でも水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。

この他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していても良い。

possesses the especially asymmetric carbon, (Use with racemate) especially is desirable.

As example of substituent, later mentioned Z^1 、 R^{21} 、 R^{22} 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 and Y^4 furthermore have substituent, you can list same ones as substituent impossible case .

hydroxy group, ether group, ester group, cyano group, amide group, sulfonamide group to raise associating of dye even among them, because the fastness it improves, especially it is desirable.

In addition, it is good having possessed halogen atom and ionic hydrophilic group.

【0092】

number of carbon atoms cycloalkyl group 5 - 30 is desirable as substituted or unsubstituted cycloalkyl group which R^{21} 、 R^{22} and Z^1 display.

Especially when from reason that, it possesses asymmetric carbon, it raises solubility and ink stability of dye, (Use with racemate) especially is desirable.

As example of substituent, later mentioned Z^1 、 R^{21} 、 R^{22} 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 and Y^4 furthermore have substituent, you can list same ones as substituent impossible case .

hydroxy group, ether group, ester group, cyano group, amide group, sulfonamide group to raise associating of dye even among them, because the fastness it improves, especially it is desirable.

In addition, it is good having possessed halogen atom and ionic hydrophilic group.

【0093】

number of carbon atoms alkenyl group 2 - 30 is desirable as substituted or unsubstituted alkenyl group which R^{21} 、 R^{22} and Z^1 display.

Especially from reason that, alkenyl group of branching is desirable, it raises solubility and ink stability of dye, when it possesses the especially asymmetric carbon, (Use with racemate) especially is desirable.

As example of substituent, later mentioned Z^1 、 R^{21} 、 R^{22} 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 and Y^4 furthermore have substituent, you can list same ones as substituent impossible case .

hydroxy group, ether group, ester group, cyano group, amide group, sulfonamide group to raise associating of dye even among them, because the fastness it improves, especially it is desirable.

In addition, it is good having possessed halogen atom and ionic hydrophilic group.

【0094】

R^{21} 、 R^{22} および Z^1 が表す置換または無置換のアラルキル基としては、炭素原子数が 7~30 のアラルキル基が好ましい。

特に染料の溶解性やインク安定性を高めるとい理由から、分岐のアラルキル基が好ましく、特に不斉炭素有する場合(ラセミ体での使用)が特に好ましい。

置換基の例としては、後述の Z^1 、 R^{21} 、 R^{22} 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。

中でも水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。

この他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していても良い。

【0095】

R^{21} 、 R^{22} および Z^1 が表す置換または無置換のアリール基としては、炭素原子数が 6~30 のアリール基が好ましい。

置換基の例としては、後述の Z^1 、 R^{21} 、 R^{22} 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。

中でも染料の酸化電位を貴とし堅牢性を向上させるので電子吸引性基が特に好ましい。

電子吸引性基の具体例は、マゼンタ染料に関する説明で述べたものを挙げる事が出来る。

中でも、ハロゲン原子、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホンニル基、イミド基、アシル基、スルホ基、4級アンモニウム基好ましく、シアノ基、カルボキシ基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホンニル基、イミド基、アシル基、スルホ基、4級アンモニウム基が更に好ましい。

【0096】

R^{21} 、 R^{22} および Z^1 が表す複素環基としては、5員または6員環のものが好ましく、それらは更に縮環していてもよい。

また、芳香族複素環であっても非芳香族複素環であっても良い。

以下に R^{21} 、 R^{22} および Z^1 で表される複素環基を、置換位置を省略して複素環の形で例示する

【0094】

number of carbon atoms alkyl group 7 - 30 is desirable as substituted or unsubstituted aralkyl group which R^{21} 、 R^{22} and Z^1 display.

Especially from reason that, alkyl group of branching is desirable, it raises solubility and ink stability of dye, when it possesses the especially asymmetric carbon, (Use with racemate) especially is desirable.

As example of substituent, later mentioned Z^1 、 R^{21} 、 R^{22} 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 and Y^4 furthermore have substituent, you can list same ones as substituent impossible case.

hydroxy group, ether group, ester group, cyano group, amide group, sulfonamide group to raise associating of dye even among them, because the fastness it improves, especially it is desirable.

In addition, it is good having possessed halogen atom and ionic hydrophilic group.

【0095】

number of carbon atoms aryl group 6 - 30 is desirable as substituted or unsubstituted aryl group which R^{21} 、 R^{22} and Z^1 display.

As example of substituent, later mentioned Z^1 、 R^{21} 、 R^{22} 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 and Y^4 furthermore have substituent, you can list same ones as substituent impossible case.

Your with to do oxidation potential of dye even among them, because the fastness it improves, electron withdrawing group especially is desirable.

embodiment of electron withdrawing group can list those which are expressed in the explanation regarding magenta dye.

halogen atom, heterocyclic group, cyano group, carboxyl group, acyl amino group, sulfonamide group, sulfamoyl group, carbamoyl group, sulfonyl group, imido group, acyl group, sulfo group, quaternary ammonium group it is desirable even among them, cyano group, carboxyl group, sulfamoyl group, carbamoyl group, sulfonyl group, imido group, acyl group, sulfo group, quaternary ammonium group furthermore is desirable.

【0096】

5-member or 6-member ring thing is desirable as heterocyclic group which R^{21} 、 R^{22} and the Z^1 display, those have been allowed to have done furthermore the condensed ring.

In addition, with aromatic heterocycle and it is good with nonaromatic heterocycle.

heterocyclic group which below is displayed with R^{21} 、 R^{22} and Z^1 , abbreviating substituted position, it illustrates in form

が、置換位置は限定されるものではなく、例えばピリジンであれば、2位、3位、4位で置換することが可能である。

ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾール、イソオキサゾール、ベンズイソオキサゾール、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、イミダゾリジン、チアゾリンなどが挙げられる。

中でも芳香族複素環基が好ましく、その好ましい例を先と同様に例示すると、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾールが挙げられる。

それらは置換基を有していても良く、置換基の例としては、後述の Z^1 、 R^{21} 、 R^{22} 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。

好ましい置換基は前記アリール基の置換基と、更に好ましい置換基は、前記アリール基の更に好ましい置換基とそれぞれ同じである。

【0097】

Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラキル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、複素環環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、複素環チオ基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシル基、またはスルホ基を挙げる事ができ、各々はさらに置換基を有していてもよい。

【0098】

of heterocycle, but if substituted position it is not something which is limited and is a for example pyridine, its substitutes it is possible with 2 position, 3-position, 4 position.

You can list pyridine, pyrazine, pyrimidine, pyridazine, triazine, quinoline, isoquinoline, quinazoline, cinnoline, phthalazine, quinoxaline, pyrrole, indole, furan, benzofuran, thiophene, benzothiophene, pyrazole, imidazole, benzimidazole, triazole, oxazole, benzoxazole, thiazole, benzothiazole, isothiazole, benzisothiazole, thiadiazole, isoxazole, benz isoxazole, pyrrolidine, piperidine, piperazine, imidazolidine, thiazoline etc.

When heteroaromatic group is desirable even among them, illustrates that desirable example in same way as ahead, you can list pyridine, pyrazine, pyrimidine, pyridazine, triazine, pyrazole, imidazole, benzimidazole, triazole, thiazole, benzothiazole, isothiazole, benzisothiazole, thiadiazole.

Those are good having possessed substituent, later mentioned Z^1 , R^{21} , R^{22} , Y^1 , Y^2 , Y^3 and Y^4 furthermore have substituent, as example of substituent, you can list same ones as substituent in possible case.

As for desirable substituent substituent of aforementioned aryl group and, furthermore as for desirable substituent, aforementioned aryl group furthermore it is same as desirable substituent respectively.

【0097】

Y^1 , Y^2 , Y^3 and Y^4 in respective independence, hydrogen atom, halogen atom, alkyl group, cycloalkyl group, alkenyl group, aralkyl group, aryl group, heterocyclic group, cyano group, hydroxyl group, nitro group, amino group, alkyl amino group, alkoxy group, aryloxy group, acyl amino group, aryl amino group, ureido group, sulfamoyl amino group, alkyl thio group, aryl thio group, alkoxy carbonyl amino group, sulfonamide group, carbamoyl group, sulfamoyl group, sulfonyl group, alkoxy carbonyl group, heterocycle ring oxy group, azo group, acyloxy group, carbamoyl oxy group, silyl oxy group, aryloxy carbonyl group, to be able list aryloxy carbonyl amino group, imido group, heterocycle thio group, phosphoryl group, acyl group, carboxyl group, or the sulfo group, as for each furthermore optionally substituted.

【0098】

中でも、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、およびスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシ基、およびスルホ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

【0099】

Z^1 、 R^{21} 、 R^{22} 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 が更に置換基を有することが可能な基であるときは、以下に挙げたような置換基を更に有してもよい。

【0100】

炭素数 1~12 の直鎖または分岐鎖アルキル基、炭素数 7~18 の直鎖または分岐鎖アラルキル基、炭素数 2~12 の直鎖または分岐鎖アルケニル基、炭素数 2~12 の直鎖または分岐鎖アルキニル基、炭素数 3~12 の直鎖または分岐鎖シクロアルキル基、炭素数 3~12 の直鎖または分岐鎖シクロアルケニル基(以上の各基は分岐鎖を有するものが染料の溶解性およびインクの安定性を向上させる理由から好ましく、不斉炭素を有するものが特に好ましい。例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、sec-ブチル、t-ブチル、2-エチルヘキシル、2-メチルスルホニルエチル、3-フェノキシプロピル、トリフルオロメチル、シクロペンチル)、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子)、アリール基(例えば、フェニル、4-t-ブチルフェニル、2,4-ジ-t-アミルフェニル)、複素環基(例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル)、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基、アルキルオキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシ)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-t-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-t-ブチルオキシカルバモイルフェノキシ、3-メキシカルバモイル)、アシルアミノ基(例えば、アセトアミド、ベンズアミド、4-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブタンアミド)、アルキルアミノ基(例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ)、アニリノ基(例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ、ウレイド基(例えば、フェニルウレイド、メチルウレイド、N,N-ジブチルウレイド)、スルファモイルアミノ基(例えば、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、オクチルチオ、2-フェノキシエチルチオ)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-t-オクチルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ)、アルキルオキ

hydrogen atom, halogen atom, alkyl group, aryl group, cyano group, alkoxy group, amide group, ureido group, sulfonamide group, carbamoyl group, sulfamoyl group, alkoxy carbonyl group, carboxyl group, and sulfo group are desirable even among them, especially hydrogen atom, halogen atom, cyano group, carboxyl group, and sulfo group are desirable, hydrogen atom is most desirable.

【0099】

When Z^1 , R^{21} , R^{22} , Y^1 , Y^2 , Y^3 and Y^4 furthermore have substituent and being a possible basis, furthermore it is possible to possess kind of substituent which is listed below.

【0100】

straight chain or branched chain cycloalkenyl group of straight chain or branched chain cycloalkyl group, carbon number 3~12 of straight chain or branched chain alkynyl group, carbon number 3~12 of straight chain or branched chain alkenyl group, carbon number 2~12 of straight chain or branched chain aralkyl group, carbon number 2~12 of straight chain or branched chain alkyl group, carbon number 7~18 of carbon number 1~12 (As for each basis above those which possess branched chain solubility of the dye and stability of ink are desirable from reason which improves, those which possess asymmetric carbon especially are desirable. for example methyl, ethyl, propyl, isopropyl, s-butyl, t-butyl, 2-ethylhexyl, 2-methyl sulfonyl ethyl, 3-phenoxy propyl, trifluoromethyl, cyclopentyl), halogen atom (for example chlorine atom, bromine atom), aryl group (for example phenyl, 4-t-butyl phenyl, 2,4-di-t-amyl phenyl), heterocyclic group (for example imidazolyl, pyrazolyl, triazolyl, 2-furyl, 2-thienyl, 2-pyrimidinyl, 2-benzo thiazolyl), cyano group, hydroxyl group, nitro group, carboxyl, amino group, alkyloxy group (for example methoxy, ethoxy, 2-methoxy ethoxy, 2-methane sulfonyl ethoxy), aryloxy group (for example phenoxy, 2-methyl phenoxy, 4-t-butyl phenoxy, 3-nitro phenoxy, 3-t-butyl oxy carbamoyl phenoxy, 3-methoxy carbamoyl), acyl amino group (for example acetamide, benzamide, 4-(3-t-butyl-4-hydroxy phenoxy) butane amide), alkyl amino group (for example methylamino, butyl amino, diethyl amino, methyl butyl amino), anilino group (for example phenylamino, 2-chloro anilino, ureido group (for example phenyl ureido, methyl ureido, N,N-dibutyl ureido), sulfamoyl amino group (for example N,N-dipropyl sulfamoyl amino), alkyl thio group (for example methylthio, octyl thio, 2-phenoxy ethyl thio), aryl thio group (for example phenylthio, 2-butoxy-5-t-octyl phenylthio, 2-carboxy phenylthio), alkyl oxycarbonyl amino group (for example methoxycarbonylamino), sulfonamide group (for example methane sulfonamide, benzenesulfonamide, p-toluene sulfonamide), carbamoyl group (for example N-ethyl

シカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド)、カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル、N,N-ジブチルカルバモイル)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル、N,N-ジブチルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル)、アルキルオキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル)、複素環オキシ基(例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アゾ基(例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、カルバモイルオキシ基(例えば、N-メチルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシ)、シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ)、アリーロキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ)、イミド基(例えば、N-スクシンイミド、N-フタルイミド)、複素環チオ基(例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2,4-ジ-フェノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジルチオ)、スルフィニル基(例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル)、ホスホニル基(例えば、フェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル)、アリーロキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル)、アシル基(例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイル)、イオン性親水性基(例えば、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基および4級アンモニウム基)が挙げられる。)

[0101]

前記一般式(C-I)で表されるフタロシアニン染料が水溶性である場合には、イオン性親水性基を有することが好ましい。

イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基および4級アンモニウム基等が含まれる。

前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホノ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。

カルボキシル基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン(例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、テトラメチル

carbamoyle, N, N- dibutyl carbamoyle), sulfamoyle group (for example N- ethyl sulfamoyle, N, N- dipropyl sulfamoyle, N- phenyl sulfamoyle), sulfonyl group (for example methane sulfonyl, octane sulfonyl, benzene sulfonyl, toluene sulfonyl), alkyl oxycarbonyl group (for example methoxycarbonyl, butyl oxycarbonyl), heterocycle oxy group (for example 1- phenyl tetrazole-5-oxy, 2- tetrahydropyranyl oxy), azo group (for example phenyl azo, 4- methoxyphenyl azo, 4- pivaloyl amino phenyl azo, 2- hydroxy-4- propanoyl phenyl azo), acyloxy group (for example acetoxy), carbamoyle oxy group (for example N- methyl carbamoyle oxy, N- phenyl carbamoyle oxy), silyl oxy group (for example trimethylsilyl oxy, dibutyl methyl silyl oxy), aryloxy carbonyl amino group (for example phenoxy carbonyl amino), imido group (for example N- succinimide, N- phthalimide), heterocycle thio group (for example 2- benzo thiazolyl thio, 2, 4- di- phenoxy-1,3,5-triazole-6-thio, 2- pyridyl thio), sulfinyl group (for example 3- phenoxy propyl sulfinyl), phosphonyl group (for example phenoxy phosphonyl, octyloxy phosphonyl, phenyl phosphonyl), aryloxy carbonyl group (for example phenoxy carbonyl), acyl group (for example acetyl, 3- phenyl propanoyl, benzoyl), you can list ionic hydrophilic group (for example carboxyl group, sulfo group, phosphono group and quaternary ammonium group).

[0101]

When phthalocyanine dye which is displayed with aforementioned General Formula (C-I) is water solubility, it possesses ionic hydrophilic group, it is desirable.

sulfo group, carboxyl group, phosphono group and quaternary ammonium group etc are included in ionic hydrophilic group.

As aforementioned ionic hydrophilic group, carboxyl group, phosphono group, and sulfo group are desirable, especially carboxyl group, sulfo group is desirable.

ammonium ion, alkali metal ion (Example and lithium ion, sodium ion, potassium ion) and organic cation (Example and tetramethyl ammonium ion, tetramethyl guanidinium ion, tetramethyl phosphonium) is included in example of the counterion to which carboxyl group, phosphono

ルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム)が含まれる。

対イオンの中でもアルカリ金属塩が好ましく、特にリチウム塩は染料の溶解性を高めインク安定性を向上させるため特に好ましい。

イオン性親水性基の数としては、フタロシアニン染料 1 分子中少なくとも 2 個以上有するものが好ましく、特にスルホ基および/またはカルボキシル基を少なくとも 2 個以上有するものが特に好ましい。

[0102]

$a^1 \sim a^4$, $b^1 \sim b^4$ は、それぞれ $X^1 \sim X^4$ 、および $Y^1 \sim Y^4$ の置換基数を表す。

$a^1 \sim a^4$ はそれぞれ独立に 0~4 の数を表すが、全てが同時に 0 になることはない。

$b^1 \sim b^4$ はそれぞれ独立に 0~4 の数を表す。

なお、 $a^1 \sim a^4$ 及び $b^1 \sim b^4$ が 2 以上の数を表す時、複数の $X^1 \sim X^4$ 、及び $Y^1 \sim Y^4$ はそれぞれそれぞれ同一でも異なってもよい。

[0103]

a^1 , b^1 は、 $a^1 + b^1 = 4$ の関係を満たすそれぞれ独立の 0~4 の数を表し、特に好ましいのは、 a^1 が 1 または 2 を表し、 b^1 が 3 または 2 を表す組み合わせであり、その中でも a^1 が 1 を表し、 b^1 が 3 を表す組み合わせが最も好ましい。

a^2 , b^2 , a^3 , b^3 , a^4 , b^4 の各組み合わせにおいても、 a^1 , b^1 と同様の関係であり、好ましい組み合わせも同様である。

[0104]

M は、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表す。

M として好ましい物は、水素原子、金属原子としては、Li, Na, K, Mg, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi 等が挙げられる。

酸化物としては、VO, GeO 等が挙げられる。

また、水酸化物としては、 $\text{Si}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 等が挙げられる。

さらに、ハロゲン化物としては、 AlCl , SiCl_2 , VCl , VCl_2 , VOCl , FeCl , GaCl , ZrCl 等が挙げられる。

なかでも特に、Cu, Ni, Zn, Al 等が好ましく、Cu

group and sulfo group are good even with state of salt, form salt.

alkali metal salt is desirable even in counterion, especially lithium salt raises solubility of dye and in order ink stability to improve, especially is desirable.

As quantity of ionic hydrophilic group, at least two in phthalocyanine dye 1 molecule those which it possesses are desirable, those which at least two it possesses the especially sulfo group and/or carboxyl group especially are desirable.

[0102]

$a^1 \sim a^4$, $b^1 \sim b^4$ displays respective $X^1 \sim X^4$, and number of substituents of $Y^1 \sim Y^4$.

$a^1 \sim a^4$ displays number 0 - 4 in respective independence, but there are not times when all becomes simultaneously 0.

$b^1 \sim b^4$ displays number 0 - 4 in respective independence.

Furthermore, when $a^1 \sim a^4$ 及び $b^1 \sim b^4$ displays quantity of 2 or more, $X^1 \sim X^4$, and $Y^1 \sim Y^4$ of plural may be each one being the same respectively, differing.

[0103]

a^1 , b^1 displays quantity of respective independent 0~4 which satisfies relationship of $a^1 + b^1 = 4$, as for especially being desirable, the a^1 displays 1 or 2, with combination where b^1 displays 3 or 2, even among those a^1 displays 1, combination where b^1 displays 3 is most desirable.

At time of each combining a^2 , b^2 , a^3 , b^3 , a^4 , b^4 , with relationship which is similar to a^1 , b^1 , also desirable combination is similar.

[0104]

M hydrogen atom, metal element or displays oxide, hydroxide or halide.

As M as for desirable ones, you can list Li, Na, K, Mg, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi etc as the hydrogen atom, metal atom.

As oxide, you can list VO, GeO etc.

In addition, $\text{Si}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$ etc as hydroxide.

Furthermore, you can list AlCl , SiCl_2 , VCl , VCl_2 , VOCl , FeCl , GaCl , ZrCl etc as halide compound.

Especially, Cu, Ni, Zn, Al etc is desirable even among

が最も好ましい。

【0105】

また、L(2 価の連結基)を介して Pc(フタロシアニン環)が 2 量体(例えば、Pc-M-L-M-Pc)または 3 量体を形成してもよく、その時の M はそれぞれ同一であっても異なるものであってもよい。

【0106】

L で表される 2 価の連結基は、オキシ基-O-、チオ基-S-、カルボニル基-CO-、スルホニル基-SO₂-、イミノ基-NH-、メチレン基-CH₂-、およびこれらを組み合わせて形成される基が好ましい。

【0107】

前記一般式(C-I)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも 1 つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0108】

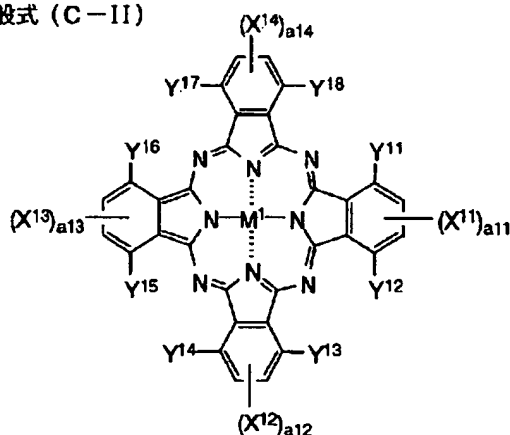
前記一般式(C-I)で表されるフタロシアニン染料の中でも、下記一般式(C-II)で表される構造のフタロシアニン染料が更に好ましい。

以下に本発明の一般式(C-II)で表されるフタロシアニン染料について詳しく述べる。

【0109】

【化 8】

一般式 (C-II)



them, Cu is most desirable.

【0105】

In addition, through L (connecting group of divalent), Pc (phthalocyanine ring) dimer (for example Pc-M-L-M-Pc) or may form trimer, M of that time being same respectively, may be something which differs.

【0106】

As for connecting group of divalent which is displayed with L, the basis which is formed combining oxy group-O-, thio group-S-, carbonyl group-CO-, sulfonyl group-SO₂-, imino group-NH-, methylene group-CH₂-, and these is desirable.

【0107】

compound which is a basis where at least one of various substituent description above is desirable concerning combination of substituent where the compound which is displayed with aforementioned General Formula (C-I) is desirable, is desirable, compound which is a basis where many various substituent description above are more desirable is more desirable, the all substituent compound which is a description above desirable basis is most desirable.

【0108】

phthalocyanine dye of structure which is displayed with below-mentioned General Formula (C-II) furthermore is desirable even in phthalocyanine dye which is displayed with aforementioned General Formula (C-I).

You express in detail concerning phthalocyanine dye which below is displayed with General Formula (C-II) of this invention.

【0109】

【Chemical Formula 8】

【0110】

一般式(C-II)において、 $X^{11} \sim X^{14}$ 、 $Y^{11} \sim Y^{18}$ は一般式(C-I)の中の $X^1 \sim X^4$ 、 $Y^1 \sim Y^4$ とそれぞれ同義であり、好ましい例も同じである。

また、 M^1 は一般式(C-I)中の M と同義であり、好ましい例も同様である。

【0111】

一般式(C-II)中、 $a^{11} \sim a^{14}$ はそれぞれ独立に 1 または 2 の整数を表し、特に好ましいのは $4 \leq a^{11} + a^{12} + a^{13} + a^{14} \leq 6$ であり、その中でも特に好ましいのは $a^{11} = a^{12} = a^{13} = a^{14} = 1$ のときである。

【0112】

X^{11} 、 X^{12} 、 X^{13} 及び X^{14} は、それぞれ全く同じ置換基であっても良く、あるいは例えば X^{11} 、 X^{12} 、 X^{13} 及び X^{14} が全て $-\text{SO}_2\text{-Z}^1$ であるが各 Z^1 は互いに異なるものを含む場合のように、同じ種類の置換基であるが部分的に互いに異なる置換基であっても良く、あるいは例えば $-\text{SO}_2\text{-Z}^1$ と $-\text{SO}_2\text{NR}^{21}\text{R}^{22}$ が同時に置換した場合のように、互いに異なる置換基を含んでも良い。

【0113】

一般式(C-II)で表されるフタロシアニン染料の中でも、特に好ましい置換基の組み合わせは、以下の通りである。

【0114】

$X^{11} \sim X^{14}$ としては、それぞれ独立に $-\text{SO}-\text{Z}^1$ 、 $-\text{SO}_2\text{-Z}^1$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^{21}\text{R}^{22}$ または $-\text{CONR}^{21}\text{R}^{22}$ が好ましく、特に $-\text{SO}_2\text{-Z}^1$ または $-\text{SO}_2\text{NR}^{21}\text{R}^{22}$ が好ましく、 $-\text{SO}_2\text{-Z}^1$ が最も好ましい。

【0115】

式(C-II)において、 Z^1 はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換複素環基が最も好ましい。

特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、置換基中に不斉炭素を有する場合(ラセミ体での使用)が好ましい。

また、会合性を高め堅牢性を向上させるという理由から、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が置換基中に有する場合が好ましい。

【0116】

【0110】

In General Formula (C-II), $X^{11} \sim X^{14}$, $Y^{11} \sim Y^{18}$ $X^1 \sim X^4$, $Y^1 \sim Y^4$ in General Formula (C-I) being synonymous respectively, desirable example is same.

In addition, M^1 M in General Formula (C-I) and being synonymous, desirable example is similar.

【0111】

In General Formula (C-II), $a^{11} \sim a^{14}$ displays integer of 1 or 2 in the respective independence, fact that especially $4 \leq a^{11} + a^{12} + a^{13} + a^{14} \leq 6$, even among those especially it is desirable to be desirable, is at the time of $a^{11} = a^{12} = a^{13} = a^{14} = 1$.

【0112】

But X^{11} , X^{12} , X^{13} and X^{14} are good even with each one completely same substituent, or for example X^{11} , X^{12} , X^{13} and X^{14} are all $-\text{SO}_2\text{-Z}^1$, but each Z^1 like when those which differ mutually are included, is substituent of same types, are good even with substituent which partially mutually differs, or for example $-\text{SO}_2\text{-Z}^1$ like when $-\text{SO}_2\text{NR}^{21}\text{R}^{22}$ substitutes simultaneously, It is good including substituent which differs mutually.

【0113】

Especially combination of desirable substituent as follows is even in phthalocyanine dye which is displayed with General Formula (C-II).

【0114】

As $X^{11} \sim X^{14}$, $-\text{SO}-\text{Z}^1$, $-\text{SO}_2\text{-Z}^1$, $-\text{SO}_2\text{NR}^{21}\text{R}^{22}$ or $-\text{CONR}^{21}\text{R}^{22}$ is desirable in respective independence, especially $-\text{SO}_2\text{-Z}^1$ or $-\text{SO}_2\text{NR}^{21}\text{R}^{22}$ is desirable, $-\text{SO}_2\text{-Z}^1$ is most desirable.

【0115】

In type (C-II), Z^1 in respective independence, substituted or unsubstituted alkyl group, substituted or unsubstituted aryl group, substituted or unsubstituted heterocyclic group is desirable, even among those substituted alkyl group, substituted aryl group, substitution heterocyclic group is most desirable.

Especially when from reason that, it possesses asymmetric carbon in the substituent, it raises solubility and ink stability of dye, (Use with racemate) is desirable.

In addition, it raises associating and fastness from reason that, it improves, when hydroxy group, ether group, ester group, cyano group, amide group, sulfonamide group has in substituent it is desirable.

【0116】

式(C-II)において、 R^{21} 、 R^{22} はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換複素環基が最も好ましい。

ただし R^{21} 、 R^{22} が共に水素原子であることは好ましくない。

特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、置換基中に不斉炭素を有する場合(ラセミ体での使用)が好ましい。

また、会合性を高め堅牢性を向上させるという理由から、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が置換基中に有する場合が好ましい。

[0117]

式(C-II)において、 $Y^{11} \sim Y^{18}$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、およびスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシ基、およびスルホ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

$a^{11} \sim a^{14}$ はそれぞれ独立に 1 または 2 であることが好ましく、特に全てが 1 であることが好ましい。

M は、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表し、特に Cu、Ni、Zn、Al が好ましく、なかでも特に Cu が最も好ましい。

[0118]

前記一般式(C-I)で表されるフタロシアニン染料が水溶性である場合には、イオン性親水性基を有することが好ましい。

イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシ基、ホスホノ基および 4 級アンモニウム基等が含まれる。

前記イオン性親水性基としては、カルボキシ基、ホスホノ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシ基、スルホ基が好ましい。

カルボキシ基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン(例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウム

In type (C-II), R^{21} 、 R^{22} in respective independence, hydrogen atom, substituted or unsubstituted alkyl group, substituted or unsubstituted aryl group, substituted or unsubstituted heterocyclic group is desirable, even among those hydrogen atom, substituted alkyl group, substituted aryl group, substitution heterocyclic group is most desirable.

However it is not desirable for R^{21} 、 R^{22} to be hydrogen atom together.

Especially when from reason that, it possesses asymmetric carbon in the substituent, it raises solubility and ink stability of dye, (Use with racemate) is undesirable.

In addition, it raises associating and fastness from reason that, it improves, when hydroxy group, ether group, ester group, cyano group, amide group, sulfonamide group has in substituent it is desirable.

[0117]

In type (C-II), $Y^{11} \sim Y^{18}$ hydrogen atom, halogen atom, alkyl group, aryl group, cyano group, alkoxy group, amide group, ureido group, sulfonamide group, carbamoyl group, sulfamoyl group, alkoxy carbonyl group, carboxyl group, and sulfo group is desirable, the especially hydrogen atom, halogen atom, cyano group, carboxyl group, and sulfo group are desirable, hydrogen atom is most desirable.

$a^{11} \sim a^{14}$ is 1 or 2 in respective independence, it is desirable, especially all is 1, it is desirable.

M hydrogen atom, metal element or displays oxide, hydroxide or halide, especially Cu, Ni, Zn, Al is desirable, especially especially Cu is most desirable even among them.

[0118]

When phthalocyanine dye which is displayed with aforementioned General Formula (C-I) is water solubility, it possesses ionic hydrophilic group, it is desirable.

sulfo group, carboxyl group, phosphono group and quaternary ammonium group etc are included in ionic hydrophilic group.

As aforementioned ionic hydrophilic group, carboxyl group, phosphono group, and sulfo group are desirable, especially carboxyl group, sulfo group is desirable.

ammonium ion, alkali metal ion (Example and lithium ion, sodium ion, potassium ion) and organic cation (Example and tetramethyl ammonium ion, tetramethyl guanidinium ion, tetramethyl phosphonium) is included in example of the counterion to which carboxyl group, phosphono group and sulfo group are good even with state of salt, form

ムイオン、テトラメチルホスホニウム)が含まれる。

対イオンの中でもアルカリ金属塩が好ましく、特にリチウム塩は染料の溶解性を高めインク安定性を向上させるため特に好ましい。

イオン性親水性基の数としては、フタロシアニン染料 1 分子中少なくとも 2 個以上有するものが好ましく、特にスルホ基および/またはカルボキシル基を少なくとも 2 個以上有するものが特に好ましい。

【0119】

前記一般式(C-II)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも 1 つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0120】

フタロシアニン染料の化学構造としては、スルフィニル基、スルホニル基、スルファモイル基のような電子吸引性基を、フタロシアニンの 4 つの各ベンゼン環に少なくとも一つずつ、フタロシアニン骨格全体の置換基の σ_p 値の合計で 1.6 以上となるように導入することが好ましい。

ハメットの置換基定数 σ_p 値について若干説明する。

ハメット則は、ベンゼン誘導体の反応又は平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために 1935 年 L.P.Hammett により提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。

ハメット則に求められた置換基定数には σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J.A.Dean 編、「Lange's Handbook of Chemistry」第 12 版、1979 年(Mc Graw-Hill)や「化学の領域」増刊、122 号、96-103 頁、1979 年(南光堂)に詳しい。

【0121】

前記一般式(C-I)で表されるフタロシアニン誘導体は、その合成法によって不可避免的に置換基 $X_n(n=1\sim4)$ および $Y_m(m=1\sim4)$ の導入位置および導入個数が異なる類縁体混合物である場合が一般的であり、従って一般式はこれら類縁体混合物を統計的に平均化して表している場合が

salt.

alkali metal salt is desirable even in counterion, especially lithium salt raises solubility of dye and in order ink stability to improve, especially is desirable.

As quantity of ionic hydrophilic group, at least two in phthalocyanine dye 1 molecule those which it possesses are desirable, those which at least two it possesses the especially sulfo group and/or carboxyl group especially are desirable.

【0119】

compound which is a basis where at least one of various substituent description above is desirable concerning combination of substituent where the compound which is displayed with aforementioned General Formula (C-II) is desirable, is desirable, compound which is a basis where many various substituent description above are more desirable is more desirable, the all substituent compound which is a description above desirable basis is most desirable.

【0120】

As chemical structure of phthalocyanine dye, in order electron withdrawing group like sulfinyl group, sulfonyl group, sulfamoyl group, in each benzene ring of 4 of phthalocyanine at a time at least one, to become 1.6 or greater with total of the σ_p value of substituent of phthalocyanine skeleton entirety, it introduces it is desirable.

You explain somewhat concerning substituent constant σ_p value of Hammett.

Hammett rule is empirical rule which is lectured by 1935 L.P. Hammett in order to discuss influence of substituent which is caused to reaction or equilibrium of benzene derivative to quantitative, but as for this today the adequacy is recognized widely.

There is σ_p value and σ_m value in substituent constant which was sought from Hammett rule, discovers these values in many general forming books it is possible, but for example J.A.Dean compilation, "Lange's handbook of Chemistry" 12th editions, 1979 (Mc Graw-Hill) and "domain of chemistry" supplement, 122 number, it is detailed in 96 - 103 page, 1979 (Nanko hall).

【0121】

As for phthalocyanine derivative which is displayed with aforementioned General Formula (C-I), with synthetic method substituent $X_n(n=1\sim4)$ and when it is a insertion position of $Y_m(m=1\sim4)$ and a analog blend where introduction number differs being general in the unavoidable, therefore as for General Formula averaging doing these analog blend

多い。

本発明では、これらの類縁体混合物を以下に示す三種類に分類すると、特定の混合物が特に好ましいことを見出したものである。

すなわち前記一般式(I)および(II)で表されるフタロシアニン系染料類縁体混合物を置換位置に基づいて以下の三種類に分類して定義する。

【0122】

(1) β -位置換型: 2 及びまたは 3 位、6 及びまたは 7 位、10 及びまたは 11 位、14 及びまたは 15 位に特定の置換基を有するフタロシアニン染料。

【0123】

(2) α -位置換型: 1 及びまたは 4 位、5 及びまたは 8 位、9 及びまたは 12 位、13 及びまたは 16 位に特定の置換基を有するフタロシアニン染料

【0124】

(3) α, β -位混合置換型: 1~16 位に規則性なく、特定の置換基を有するフタロシアニン染料

【0125】

本明細書中において、構造が異なる(特に、置換位置が異なる)フタロシアニン染料の誘導体を説明する場合、上記 β -位置換型、 α -位置換型、 α, β -位混合置換型を使用する。

【0126】

本発明に用いられるフタロシアニン誘導体は、例えば白井-小林共著、(株)アイピーシー発行「フタロシアニン-化学と機能-」(P.1~62)、C.C.Leznoff-A.B.P.Lever 共著、VCH 発行「Phthalocyanines-Properties and Applications」(P.1~54)等に記載、引用もしくはこれらに類似の方法を組み合わせて合成することができる。

【0127】

本発明の一般式(C-I)で表されるフタロシアニン化合物は、世界特許 00/17275、同 00/08103、同 00/08101、同 98/41853、特開平 10-36471 号などに記載されているように、例えば無置換のフタロシアニン化合物のスルホン化、スルホニルクロライド化、アミド化反応を経て合成することができる。

この場合、スルホン化がフタロシアニン核のどの位置でも起こり得る上にスルホン化される個

statistically, when you have displayed is many.

It is something where with this invention, when classification it does in the three types which shows these analog blend below, specific blend especially is desirable and discovers.

Namely aforementioned General Formula (I) and classification doing phthalocyanine type dye analog blend which is displayed with (II) in three types below on basis of substituted position, it defines.

【0122】

(1); β -position exchanging type: phthalocyanine dye, which possesses the specific substituent in 2 and/or 3-position, 6 and/or 7 position, 10 and/or 11-position, 14 and/or 15 position

【0123】

(2); α -position exchanging type: phthalocyanine dye which possesses the specific substituent in 1 and/or 4 position, 5 and/or 8 position, 9 and/or 12 position, 13 and/or 16 position

【0124】

(3); α, β -rank mixed substitution type: 1~16 position phthalocyanine dye which possesses specific substituent without regularity

【0125】

In in this specification, when derivative of (Especially, substituted position differs.) phthalocyanine dye where structure differs is explained, above-mentioned; β -position exchanging type, the; α -position exchanging type, the; α and the; β -rank mixed substitution type is used.

【0126】

for example Shirai-Kobayashi coauthors, Ltd. eye P. C. issue "phthalocyanine-chemistry and function -" (P.1~62), it can synthesize phthalocyanine derivative which is used for the this invention, in C.C.Leznoff-A.B.P.Lever coauthors, VCH issue 'Phthalocyanines-Properties and Applications' (P.1~54) etc statement and quotation or combining similar method to these.

【0127】

As stated in world patent 00/17275, same 00/08103, same 00/08101, same 98/41853, Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-36471 number etc, passing by sulfonation, sulfonyl chloride conversion and amidation reaction of the for example unsubstituted phthalocyanine compound, it can synthesize phthalocyanine compound which is displayed with General Formula (C-I) of this invention.

In this case, sulfonation in addition to being possible to happen any position of phthalocyanine core, number which

数も制御が困難である。

従って、このような反応条件でスルホ基を導入した場合には、生成物に導入されたスルホ基の位置と個数は特定できず、必ず置換基の個数や置換位置の異なる混合物を与える。

従ってそれを原料として本発明の化合物を合成する時には、複素環置換スルファモイル基の個数や置換位置は特定できないので、本発明の化合物としては置換基の個数や置換位置の異なる化合物が何種類か含まれる α, β -位混合置換型混合物として得られる。

【0128】

前述したように、例えばスルファモイル基のような電子求引性基を数多くフタロシアニン核に導入すると酸化電位がより貴となり、オゾン耐性が高まる。

上記の合成法に従うと、電子求引性基が導入されている個数が少ない、即ち酸化電位がより卑であるフタロシアニン染料が混入してくることが避けられない。

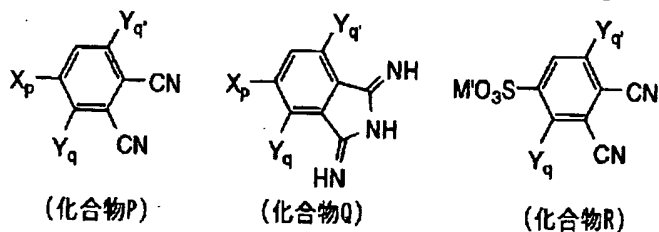
従って、オゾン耐性を向上させるためには、酸化電位がより卑である化合物の生成を抑えるような合成法を用いることがより好ましい。

【0129】

それに対して、一般式(C-II)で表されるフタロシアニン化合物は、例えば下記式で表されるフタロニトリル誘導体(化合物P)および/またはジイミノインドリン誘導体(化合物Q)を一般式(T)で表される金属誘導体と反応させるか、或いは下記式で表される4-スルホフタロニトリル誘導体(化合物R)と一般式(T)で表される金属誘導体を反応させて得られるテトラスルホフタロシアニン化合物から誘導することができる。

【0130】

【化9】



sulfonation is done control is difficult.

Therefore, when sulfo group is introduced with this kind of reaction condition, the position and number of sulfo group which is introduced into product specific is not possible, by all means give number of substituent and blend where substituted position differs.

Therefore with that as starting material, when synthesizing compound of the this invention, because number and substituted position of heterocycle substitution sulfamoyl group specific is not possible, it is acquired number of substituent and compound where substituted position differs some types the;al and the;be which are included - as rank mixed substitution type blend as compound of this invention.

【0128】

As mentioned earlier, when electron seeking pulling characteristic basis like for example sulfamoyl group is introduced into phthalocyanine core many your with becomes from oxidation potential, ozone resistance increases.

When you follow above-mentioned synthetic method, number where electron seeking pulling characteristic basis is introduced is little, namely from oxidation potential mixes phthalocyanine dye which is a 卑, it is not avoided.

Therefore, in order ozone resistance to improve, from oxidation potential, uses the kind of synthetic method which holds down formation of compound which is a 卑, it is more desirable.

【0129】

Vis-a-vis that, phthalocyanine compound which is displayed with General Formula (C-II) can react with metal derivative which is displayed phthalonitrile derivative (compound P) and/or diimino isoindoline derivative (compound Q) which is displayed with for example below-mentioned system with General Formula (T) 4-sulpho phthalonitrile derivative where it is displayed with below-mentioned formula (compound R) with reacting, can induce metal derivative which is displayed with General Formula (T) from the tetra sulfo phthalocyanine compound which is acquired.

【0130】

[Chemical Formula 9]

【0131】

上記各式中、 X_p は上記一般式(C-II)における X^{11} 、 X^{12} 、 X^{13} または X^{14} に相当する。

また、 Y_q 、 $Y_{q'}$ はそれぞれ上記一般式(C-II)における Y^{11} 、 Y^{12} 、 Y^{13} 、 Y^{14} 、 Y^{15} 、 Y^{16} 、 Y^{17} または Y^{18} に相当する。

化合物 R において、 M' はカチオンを表す。

【0132】

一般式(T): $M-(Y)_d$

【0133】

一般式(T)中、 M は前記一般式(C-I)の M および (C-II)の M^1 と同義であり、 Y はハロゲン原子、酢酸陰イオン、アセチルアセトネート、酸素などの 1 価又は 2 価の配位子を示し、 d は 1~4 の整数である。

【0134】

即ち、上記の合成法に従えば望みの置換基を特定の数だけ導入することができるのである。

特に本発明のように酸化電位を貴とするために電子求引性基を数多く導入したい場合には、上記の合成法は一般式(C-I)の合成法と比較して極めて優れたものである。

【0135】

かくして得られる前記一般式(C-II)で表されるフタロシアニン化合物は、通常、 X_p の各置換位置における異性体である下記一般式(C-1)~(C-4)で表される化合物の混合物、すなわち β -位置換型となっている。

【0136】

【化 10】

[0131]

In above-mentioned each Formula, as for X_p it is suitable to X^{11} 、 X^{12} 、 X^{13} or X^{14} in above-mentioned General Formula (C-II).

In addition, as for Y_q 、 $Y_{q'}$ it is suitable to Y^{11} 、 Y^{12} 、 Y^{13} 、 Y^{14} 、 Y^{15} 、 Y^{16} 、 Y^{17} or Y^{18} in respective above-mentioned General Formula (C-II).

In compound R, M' displays cation.

[0132]

General Formula (T): $M-(Y)_{<sub>d>}$

[0133]

In General Formula (T), as for M of aforementioned General Formula (C-I) and M^1 of (C-II) and being synonymous, as for the Y it shows ligand of halogen atom, acetic acid anion, acetylacetonate, oxygen or other monovalent or bivalent, d is integer 1 - 4.

[0134]

Namely, if you follow above-mentioned synthetic method, equal to specific number can introduce substituent of desire.

Especially like this invention when you want to introduce electron seeking pulling characteristic basis many in order your with to do oxidation potential, above-mentioned synthetic method is something which quite is superior by comparison with synthetic method of General Formula (C-I).

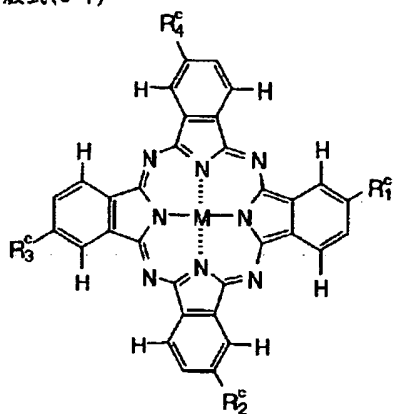
[0135]

phthalocyanine compound which is displayed with aforementioned General Formula (C-II) which is acquired in this way usually, below-mentioned General Formula which is a isomer in each substituted position of X_p (C-I) - blend, namely the; be of the compound which is displayed with (C-4) - position it has become exchanging type.

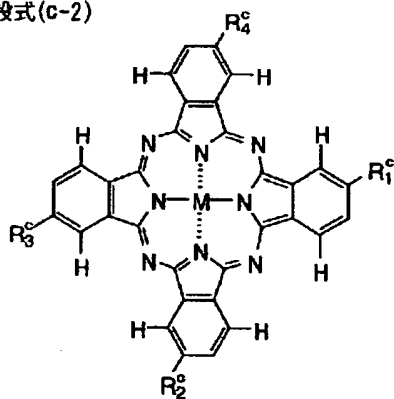
[0136]

[Chemical Formula 10]

一般式(c-1)



一般式(c-2)



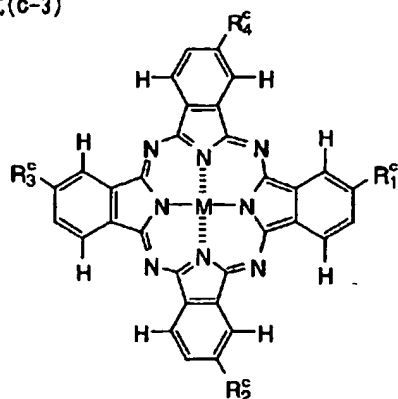
【0137】

【化 11】

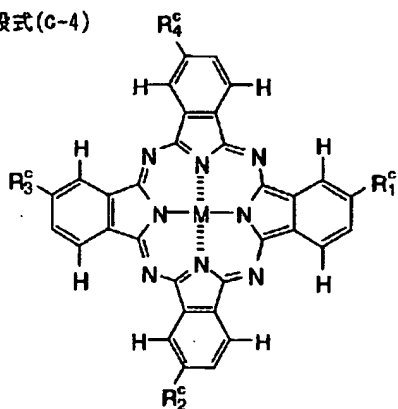
[0137]

[Chemical Formula 11]

一般式(c-3)



一般式(c-4)



【0138】

上記合成法において、Xpとして全て同一のものを使用すれば、X¹¹、X¹²、X¹³およびX¹⁴が全く同じ置換基であるβ位置置換型フタロシアニン染料を得ることができる。

一方、Xpとして異なるものを組み合わせて使用すれば、同じ種類の置換基であるが部分的に互いに異なる置換基をもつ染料や、あるいは、互いに異なる種類の置換基をもつ染料を合成することができる。

一般式(C-II)の染料の中でも互いに異なる電子吸引性置換基を持つこれらの染料は、染料の溶解性、会合性、インクの経時安定性などを調整できる為、特に好ましい。

【0139】

本発明では、いずれの置換型においても酸化電位が1.0V(vs SCE)よりも貴であることが堅牢性の向上に非常に重要であることが見出され、その効果の大きさは前記先行技術から全く予想することができないものであった。

【0138】

If all same ones are used in above-mentioned synthetic method, as the Xp, the β position position substitution type phthalocyanine dye where X¹¹, X¹², X¹³ and X¹⁴ are completely same substituent can be acquired.

On one hand, if you use combining those which differ as Xp, it is a substituent of same types, but dye and/or, which has substituent which partially mutually differs dye which has substituent of types which differs mutually can be synthesized.

These dye which have electron withdrawing substituent which differs mutually even in the dye of General Formula (C-II), because stability over time etc of solubility, associating, ink of dye can be adjusted, especially are desirable.

【0139】

oxidation potential your is in comparison with 1.0 V (vs SCE) with this invention, regarding whichever substitution type, it is very important in improvement of fastness, those where it is discovered, expects size of effect completely from aforementioned prior art and is not possible.

また、原因は詳細には不明であるが、中でも α 、 β -位混合置換型よりは β -位置換型の方が色相・光堅牢性・オゾンガス耐性等において明らかに優れている傾向にあった。

In addition, cause is unclear in detail, but even among them the α and the β - compared to rank mixed substitution type the β - position exchanging type was in tendency which is superior clearly hue * light fastness * ozone gas resistance etc in.

【0140】

前記一般式(C-I)および(C-II)で表されるフタロシアニン染料の具体例(例示化合物 101~145)を下記に示すが、本発明に用いられるフタロシアニン染料は、下記の例に限定されるものではない。

【0140】

Aforementioned General Formula (C-I) and embodiment (example compound 101~145) of phthalocyanine dye which is displayed with (C-II) is shown on description below, but phthalocyanine dye which is used for this invention is not something which is limited as below-mentioned example.

【0141】

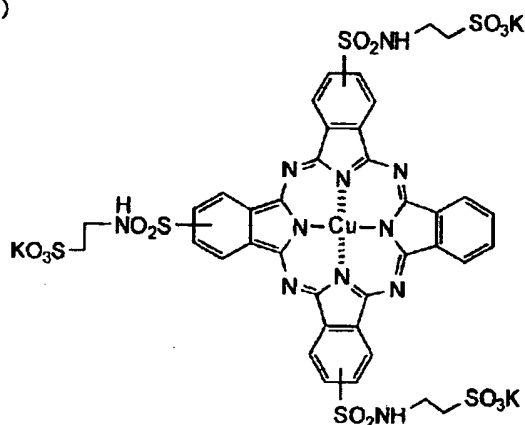
【0141】

【化 12】

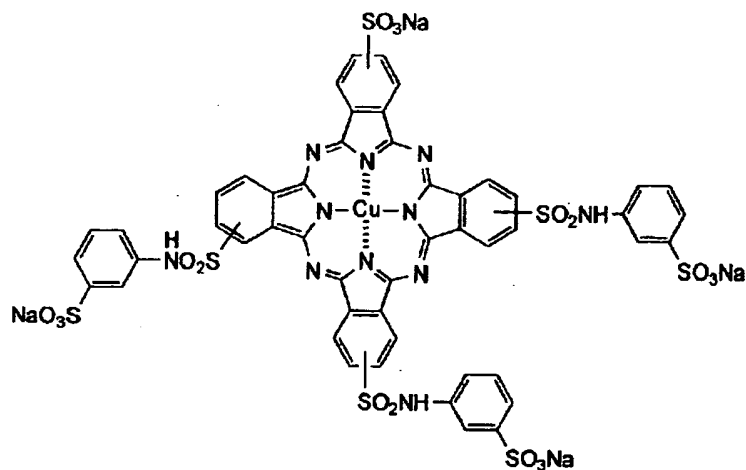
[Chemical Formula 12]

例示化合物

(101)



(102)



【0142】

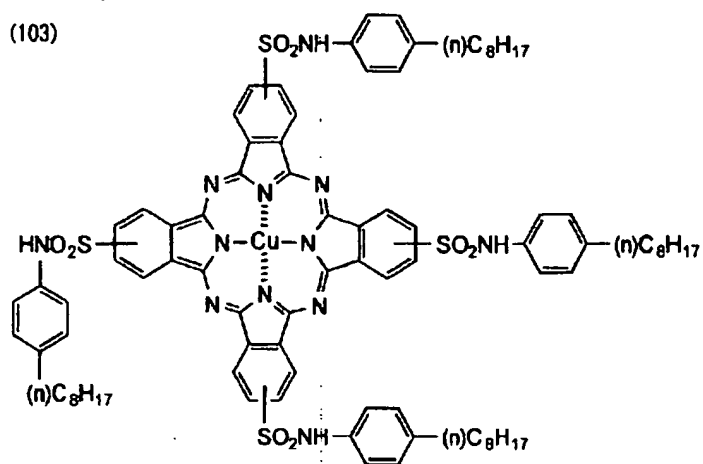
【0142】

【化 13】

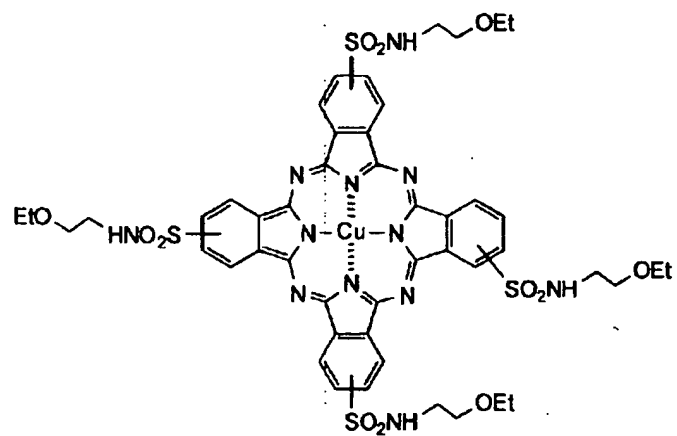
[Chemical Formula 13]

例示化合物

(103)



(104)

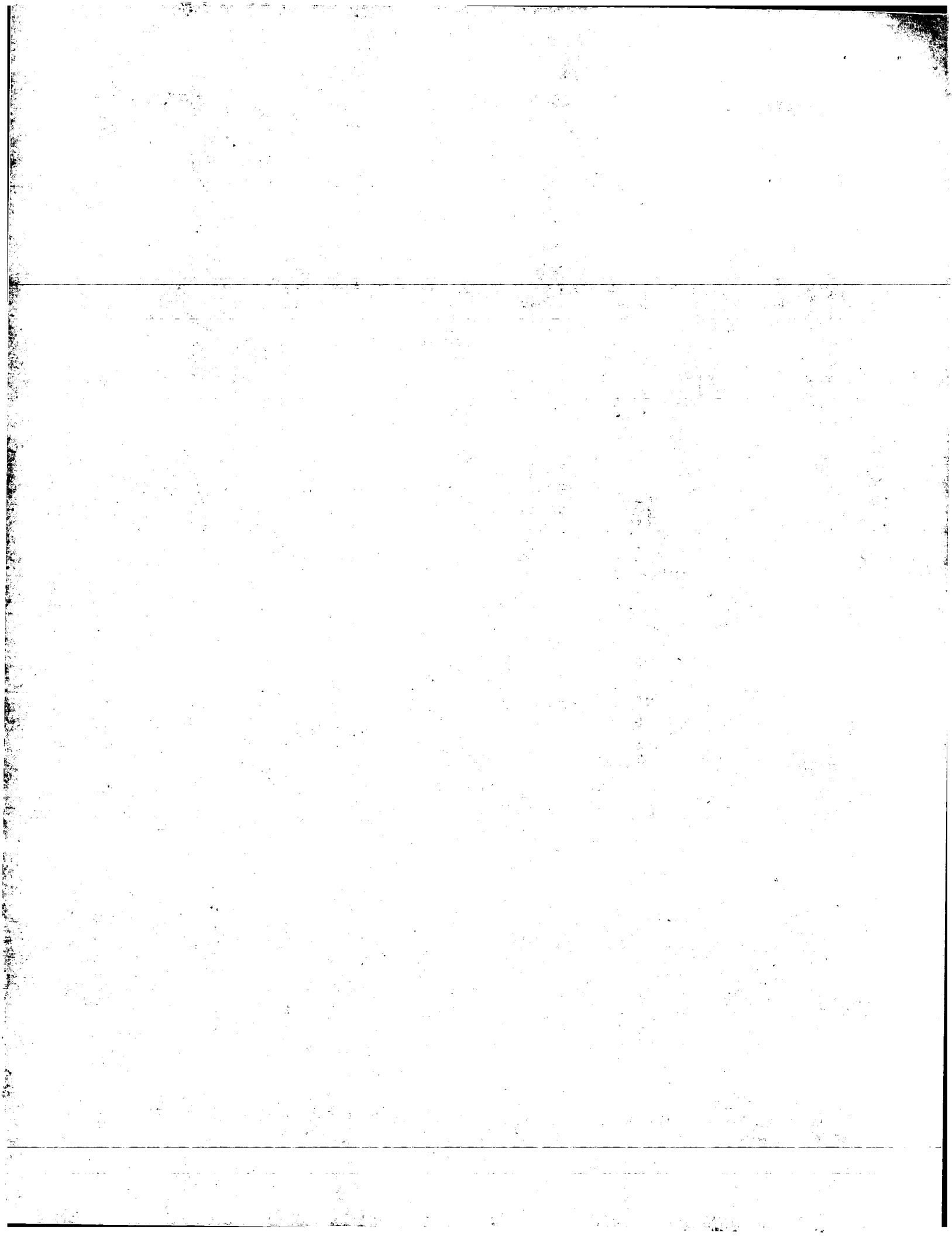


【0143】

【化 14】

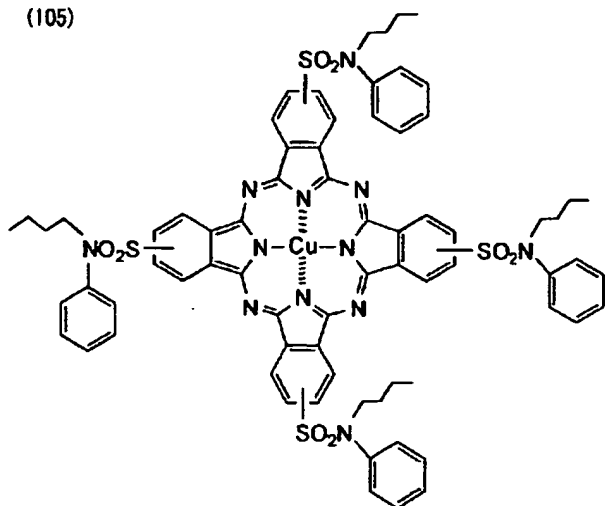
【0143】

【Chemical Formula 14】

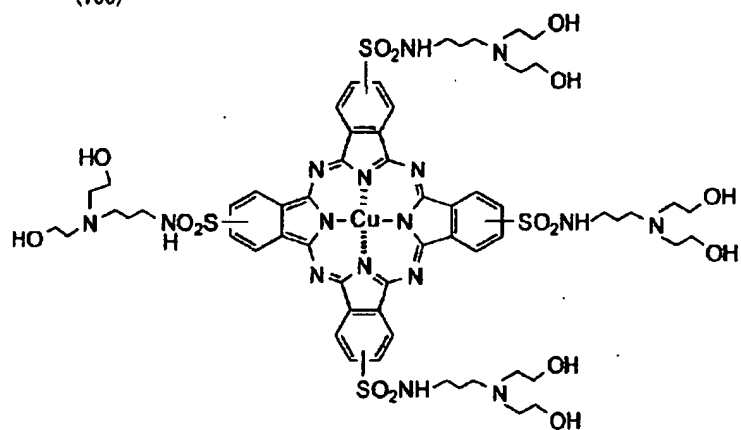


例示化合物

(105)



(106)



[0144]

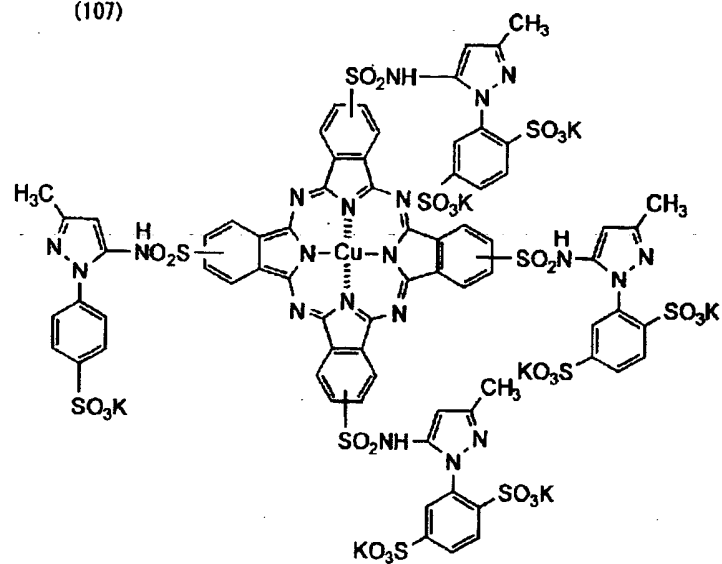
[化 15]

[0144]

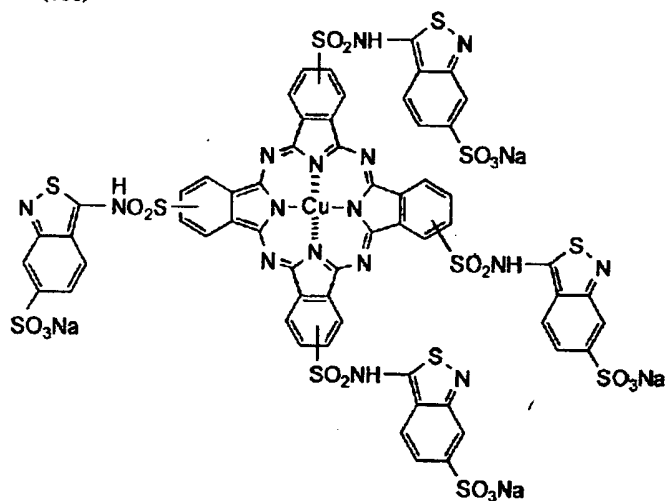
[Chemical Formula 15]

例示化合物

(107)



(108)



【0145】

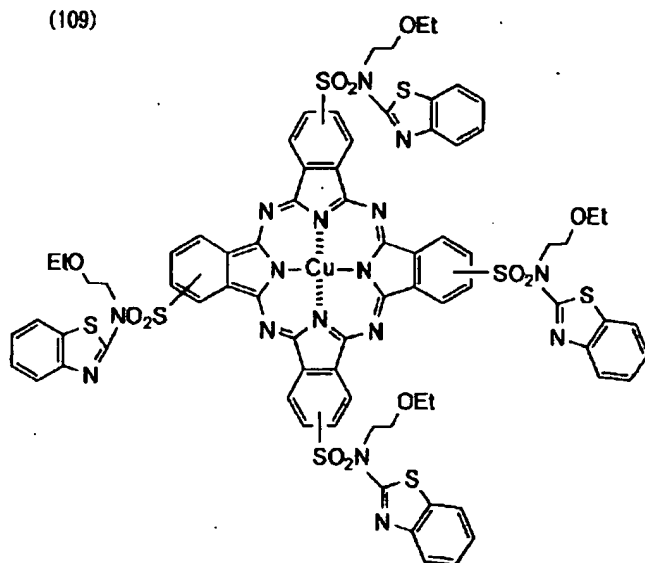
【化 16】

[0145]

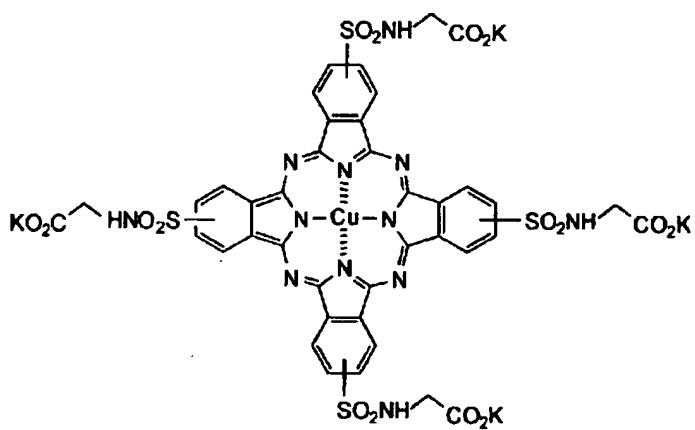
[Chemical Formula 16]

例示化合物

(109)



(110)



【0146】

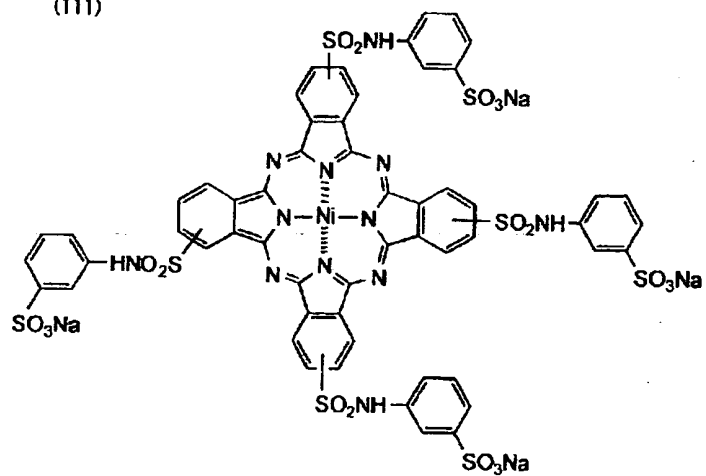
【化 17】

【0146】

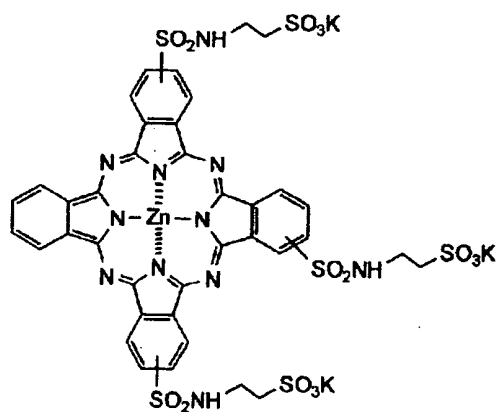
[Chemical Formula 17]

例示化合物

(111)



(112)

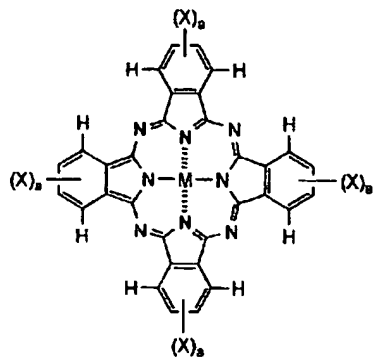


【0147】

【表 14】

[0147]

[Table 14]



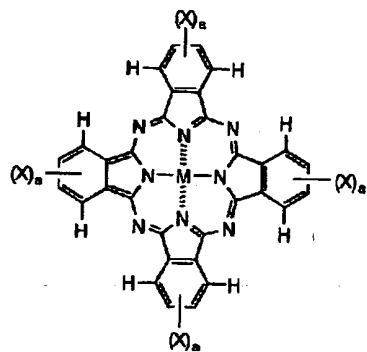
化合物 No.	M	X	a
113	Cu		1
114	Cu		1
115	Cu		1
116	Cu		1
117	Cu		1
118	Cu		1
119	Cu		1
120	Cu		1

【0148】

【表 15】

【0148】

[Table 15]



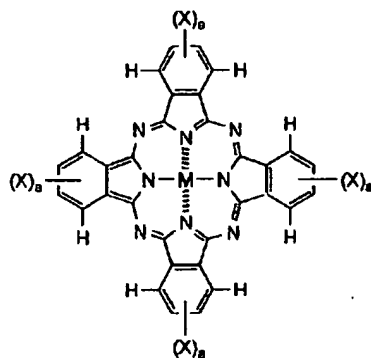
化合物 No.	M	X	a
121	Cu		1
122	Cu		1
123	Zn		1
124	Zn		1
125	Zn		1
126	Ni		1
127	Ni		1
128	Ni		1

【0149】

【表 16】

[0149]

[Table 16]



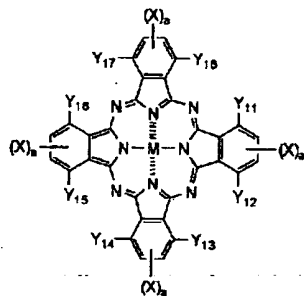
化合物 No.	M	X	a
129	Cu		1
130	Cu		1
131	Cu		1
132	Cu		1
133	Cu		1
134	Cu		1
135	Cu		1
136	Cu		1

【0150】

【表 17】

[0150]

[Table 17]



※表中、 (Y_{11}, Y_{12}) 、 (Y_{13}, Y_{14}) 、 (Y_{15}, Y_{16}) 、 (Y_{17}, Y_{18}) の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X	Y_{11}, Y_{12}	Y_{13}, Y_{14}	Y_{15}, Y_{16}	Y_{17}, Y_{18}	a
137	Cu		H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	1
138	Cu		H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	1
139	Cu		H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	1
140	Cu		Cl, Cl	Cl, Cl	Cl, Cl	Cl, Cl	1
141	Cu		H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	1

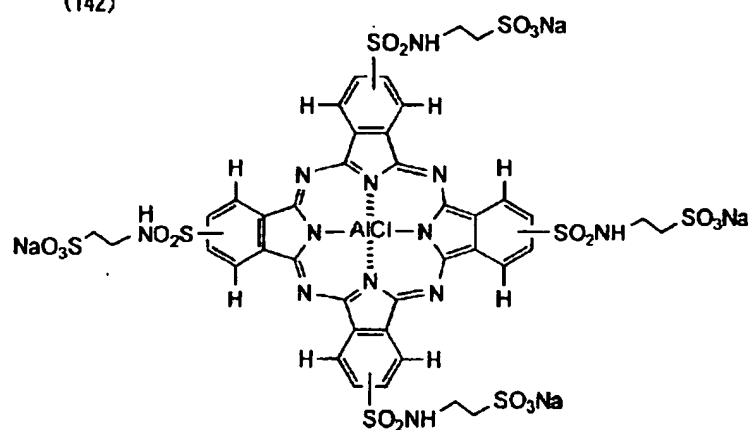
【0151】

【化 18】

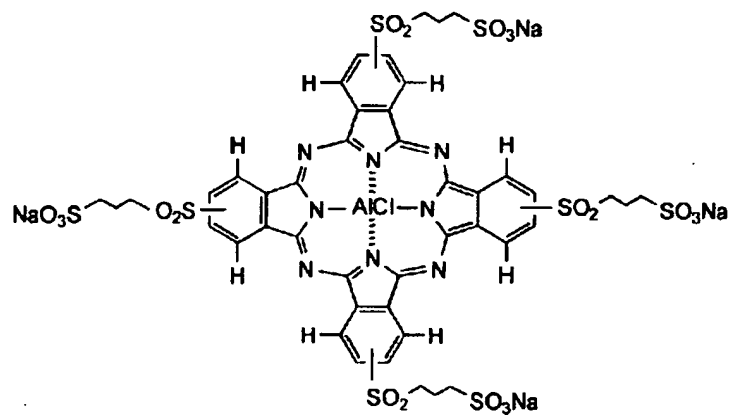
【0151】

[Chemical Formula 18]

(142)



(143)



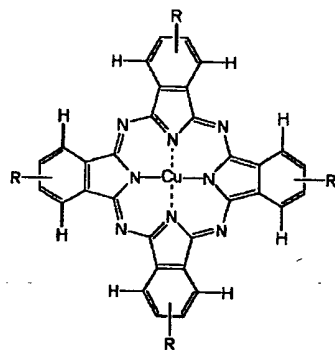
[0152]

[化 19]

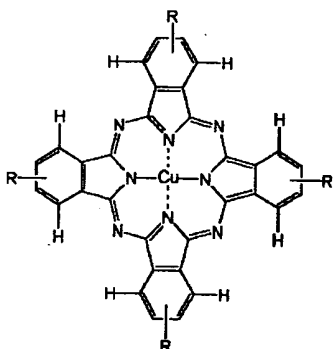
[0152]

[Chemical Formula 19]

(144)

R=R₁ or R₂; R₁:R₂=3:1R₁ = -SO₂(CH₂)₃-SO₃LiR₂ = -SO₂(CH₂)₃-SO₂NHCH₂CH(CH₃)(OH)

(145)

R=R₁ or R₂; R₁:R₂=2:2R₁ = -SO₂(CH₂)₃-SO₂NH-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂OHR₂ = -SO₂(CH₂)₃-SO₃K

【0153】

前記一般式(C-I)で表されるフタロシアニン染料は、前述した特許に従えば合成することが可能である。

また、一般式(C-II)で表されるフタロシアニン染料は、特開 2001-226275 号、同 2001-96610 号、同 2001-47013 号、同 2001-193638 号に記載の方法により合成することができる。

また、出発物質、染料中間体及び合成ルートについてはこれらにより限定されるものでない。

【0154】

〈イエローインク〉また、本発明では、イエローインクとして、上記一般式(Y-I)で表される着色剤を含有することが好ましい。

【0155】

【0153】

If you follow patent which is mentioned earlier synthesizes the phthalocyanine dye which is displayed with aforementioned General Formula (C-I), is possible.

In addition, it can synthesize phthalocyanine dye which is displayed with the General Formula (C-II), Japan Unexamined Patent Publication 200 1- 226275 number, same 2,001 - 96610, same 2,001 - 47013, same with method which is stated in 2,001 - 193638.

In addition, concerning starting substance, dye intermediate and synthesis route it is not something which is limited with these.

【0154】

{yellow ink} And, with this invention, colorant which is displayed with the above-mentioned General Formula (Y-I) as yellow ink, is contained is desirable.

【0155】

一般式(Y-I)中、 A^{II} および B^{II} は各々独立して、置換されていてもよい複素環基を表す。

但し、一般式(Y-I)で表される色素は分子中に少なくとも1つのイオン性親水性基を有する。

[0156]

前記一般式(Y-I)で表される色素は、光堅牢性が良好であるとともに、色相が良好であるという特長を有する。

前記一般式(Y-I)で表される色素の中でも、特にイエロー色素は、吸収スペクトルのピークがシャープな形状を示す。

前記一般式(Y-I)で表される色素の中でも、イエロー色素が好ましく、さらに、水溶液の吸収スペクトルの λ_{max} が390nmから470nmにあり、 $\lambda_{max}(nm)$ の吸光度 $I(\lambda_{max})$ と、 $\lambda_{max}+70(nm)$ の吸光度 $I(\lambda_{max}+70)$ との比 $\{I(\lambda_{max}+70)/I(\lambda_{max})\}$ が、0.2以下であるイエロー色素が好ましく、0.1以下がより好ましい。

[0157]

前記一般式(Y-I)中、 A^{II} および B^{II} は各々独立して、置換されてもよい複素環基を表す。

前記複素環基の置換基としてはイオン性親水性基が含まれる。

前記複素環基としては、5員環または6員環から構成された複素環基が好ましく、単環構造であっても、2以上の環が縮合した多環構造であってもよい。

また、前記複素環基としては、N、O、S原子のいずれかを少なくとも含む複素環基が好ましい。

[0158]

前記一般式(Y-I)において、 A^{II} で表される複素環としては、5-ピラゾロン、ピラゾール、オキサゾロン、イソオキサゾロン、バルビツール酸、ピリドン、ローダニン、ピラゾリジンジオン、ピラゾロピリドン、メルドラム酸およびこれらの複素環にさらに炭化水素芳香環や複素環が縮環した縮合複素環が好ましい。

中でも5-ピラゾロン、5-アミノピラゾール、ピリドン、ピラゾロアゾール類が好ましく、5-アミノピラゾール、2-ヒドロキシ-6-ピリドン、ピラゾロトリアゾールが特に好ましい。

[0159]

In General Formula (Y-I), A^{II} and B^{II} independently, display the optionally substitutable heterocyclic group.

However, dye which is displayed with General Formula (Y-I) has ionic hydrophilic group of at least one in molecule.

[0156]

As for dye which is displayed with aforementioned General Formula (Y-I), light fastness is satisfactory it possesses feature that and also, the hue is satisfactory.

As for especially yellow dye, peak of absorption spectrum shows sharp shape even in dye which is displayed with aforementioned General Formula (Y-I).

yellow dye is desirable even in dye which is displayed with the aforementioned General Formula (Y-I), furthermore, the; λ_{max} of absorption spectrum of the aqueous solution from 390 nm are 470 nm, absorbance I of the; $\lambda_{max}(nm)$ ($I_{\lambda_{max}}$) with, absorbance I of the; $\lambda_{max}+70(nm)$ ($I_{\lambda_{max}+70}$) with ratio $\{I_{\lambda_{max}+70}/I_{\lambda_{max}}\}$, yellow dye which is 0.2 or less is desirable, 0.1 or less are more desirable.

[0157]

In aforementioned General Formula (Y-I), A^{II} and B^{II} independently, display optionally substitutable heterocyclic group.

ionic hydrophilic group is included as substituent of aforementioned heterocyclic group.

As aforementioned heterocyclic group, heterocyclic group which configuration is done is desirable from 5-member ring or 6-member ring, with monocycle structure and is good with the polycycle structure where ring of 2 or more condenses.

In addition, heterocyclic group which includes any of N, O, S atom at least as aforementioned heterocyclic group, is desirable.

[0158]

5-pyrazolone, pyrazole, oxazolone, isooxazolone, barbituric acid, pyridone, rhodanine, pyrazolidine dion, pyrazolo pyridone, Meldrum's acid and furthermore hydrocarbon aromatic ring and heterocycle condensed heterocycle which the condensed ring is done are desirable in these heterocycle in aforementioned General Formula (Y-I), as heterocycle which is displayed with A^{II} .

5-pyrazolone, 5-amino pyrazole, pyridone, pyrazolo azoles are desirable even among them, 5-amino pyrazole, 2-hydroxy-6-pyridone, pyrazolo triazole especially are desirable.

[0159]

B¹¹ で表される複素環としては、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンゾイソチアゾール、チアジアゾール、ベンゾイソオキサゾール、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、イミダゾリジン、チアゾリンなどが挙げられる。

中でもピリジン、キノリン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンゾイソチアゾール、チアジアゾール、ベンゾイソオキサゾールが好ましく、キノリン、チオフェン、ピラゾール、チアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ベンゾチアゾール、チアジアゾールがさらに好ましく、ピラゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、イミダゾール、1,2,4-チアジアゾール、1,3,4-チアジアゾールが特に好ましい。

[0160]

A¹¹ および B¹¹ に置換する置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基が例として挙げられる。

[0161]

前記一般式(Y-I)で表される色素は分子中に少なくとも1つのイオン性親水性基を含む。

You can list pyridine, pyrazine, pyrimidine, pyridazine, triazine, quinoline, isoquinoline, quinazoline, cinnoline, phthalazine, quinoxaline, pyrrole, indole, furan, benzofuran, thiophene, benzothiophene, pyrazole, imidazole, benzimidazole, triazole, oxazole, isoxazole, benzoxazole, thiazole, benzothiazole, isothiazole, benzo isothiazole, thiadiazole, benzo isoxazole, pyrrolidine, piperidine, piperazine, imidazolidine, thiazoline etc as heterocycle which is displayed with the B¹¹.

pyridine, quinoline, thiophene, benzothiophene, pyrazole, imidazole, benzimidazole, triazole, oxazole, isoxazole, benzoxazole, thiazole, benzothiazole, isothiazole, benzo isothiazole, thiadiazole, benzo isoxazole is desirable even among them, quinoline, thiophene, pyrazole, thiazole, benzoxazole, benzo isoxazole, isothiazole, imidazole, benzothiazole, thiadiazole furthermore is desirable, pyrazole, benzothiazole, benzoxazole, imidazole, 1,2, 4-thiadiazole, 1,3, 4- thiadiazole especially is desirable.

[0160]

substituent which is substituted in A¹¹ and B¹¹, halogen atom, alkyl group, cycloalkyl group, aralkyl group, alkenyl group, alkynyl group, aryl group, heterocyclic group, cyano group, hydroxyl group, nitro group, alkoxy group, aryloxy group, silyl oxy group, heterocyclic ring oxy group, acyloxy group, carbamoyl oxy group, alkoxy carbonyl oxy group, aryloxy carbonyl oxy, amino group, acyl amino group, amino carbonyl amino group, alkoxy carbonyl amino group, aryloxy carbonyl amino group, sulfamoyl amino group, alkyl and aryl sulfonyl amino group, mercapto group, alkyl thio group, aryl thio group, heterocyclic ring thio group, sulfamoyl group, alkyl and aryl sulfinyl group, alkyl and aryl sulfonyl group, acyl group, aryloxy carbonyl group, alkoxy carbonyl group, carbamoyl group, imido group, phosphino group, phosphinyl group, phosphinyl oxy group, phosphinyl amino group, silyl group is listed as example.

[0161]

dye which is displayed with aforementioned General Formula (Y-I) includes ionic hydrophilic group of at least one in molecule.

前記色素は、分子中にイオン性親水性基を有するので、水性媒体に対する溶解性または分散性が良好である。

前記イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホ基および4級アンモニウム基が含まれる。

中でも、スルホ基およびカルボキシル基が好ましく、スルホ基が特に好ましい。

また、前記色素は分子中に、2 種以上のイオン性親水性基を含んでもよく、2 種以上のイオン性親水性基を含む場合は、カルボキシル基とスルホ基の組み合わせが好ましい。

前記カルボキシル基および前記スルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン(例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等)および有機カチオン(例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウムイオン等)が含まれる。

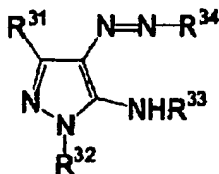
[0162]

前記一般式(Y-I)で表される色素の中でも、下記一般式(Y-II)、下記一般式(Y-III)および下記一般式(Y-IV)で表される色素は、色相および光堅牢性がより良好であるので好ましい。

[0163]

[化 20]

一般式 (Y-II)



[0164]

一般式(Y-II)中、 R^{31} 、 R^{32} 、および R^{33} は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、またはイオン性親水性基を表し、 R^{34} は複素環基を表す。

但し、一般式(Y-II)で表される色素は分子中に少なくとも1つのイオン性親水性基を有する。

[0165]

Because aforementioned dye has ionic hydrophilic group in molecule, solubility or dispersibility for aqueous medium is satisfactory.

sulfo group, carboxyl group, phosphono group and quaternary ammonium group are included in aforementioned ionic hydrophilic group.

sulfo group and carboxyl group are desirable even among them, sulfo group especially is desirable.

In addition, aforementioned dye in molecule, may include the ionic hydrophilic group of 2 kinds or more, when ionic hydrophilic group of 2 kinds or more is included, combination of carboxyl group and sulfo group is desirable.

alkali metal ion (Example and lithium ion, sodium ion, potassium ion etc) and organic cation (Example and tetramethyl ammonium ion, tetramethyl guanidinium ion, tetramethyl phosphonium ion etc) is included in example of the counterion to which aforementioned carboxyl group and aforementioned sulfo group are good even with state of salt, form salt.

[0162]

Because, below-mentioned General Formula (Y-II), below-mentioned General Formula (Y-III) and as for dye which is displayed with below-mentioned General Formula (Y-IV), hue and light fastness are satisfactory even in dye which is displayed with aforementioned General Formula (Y-I) it is desirable.

[0163]

[Chemical Formula 20]

[0164]

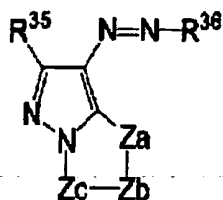
In General Formula (Y-II), R^{31} , R^{32} , and R^{33} independently, display the hydrogen atom, halogen atom, cyano group, alkyl group, cycloalkyl group, aralkyl group, aryl group, alkyl thio group, aryl thio group, or ionic hydrophilic group, R^{34} displays heterocyclic group.

However, dye which is displayed with General Formula (Y-II) has ionic hydrophilic group of at least one in molecule.

[0165]

【化 21】

一般式 (Y-III)



【0166】

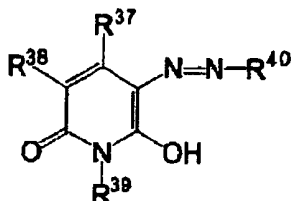
一般式(Y-III)中、 R^{35} は水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、またはイオン性親水性基を表し、 Za は $-N=$ 、 $-NH-$ 、または $-C(R^{41})=$ を表し、 Zb および Zc は各々独立して、 $-N=$ または $-C(R^{41})=$ を表し、 R^{41} は水素原子または非金属置換基を表し、 R^{36} は複素環基を表す。

但し、一般式(Y-III)で表される色素は、分子中に少なくとも1つのイオン性親水性基を有する。

【0167】

【化 22】

一般式 (Y-IV)



【0168】

一般式(Y-IV)中、 R^{37} および R^{39} は各々独立して、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、またはイオン性親水性基を表し、 R^8 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、またはイオン性親水性基を表し、 R^{40} は複素環基を

[Chemical Formula 21]

【0166】

In General Formula (Y-III), R^{35} displays hydrogen atom, cyano group, alkyl group, cycloalkyl group, aralkyl group, aryl group, alkyl thio group, aryl thio group, or ionic hydrophilic group, $Za-N=$, $-NH-$, or $-C(R^{41})$ displays $=$, Zb and Zc independently, $-N=$ or $-C(R^{41})$ display $=$, R^{41} displays hydrogen atom or the nonmetal substituent, R^{36} displays heterocyclic group.

However, dye which is displayed with General Formula (Y-III) has ionic hydrophilic group of at least one in molecule.

【0167】

[Chemical Formula 22]

【0168】

In General Formula (Y-IV), R^{37} and R^{39} independently, display the hydrogen atom, cyano group, alkyl group, cycloalkyl group, aralkyl group, aryl group, alkyl thio group, aryl thio group, or ionic hydrophilic group, R^8 displays hydrogen atom, halogen atom, alkyl group, alkoxy group, aryl group, aryloxy group, cyano group, acyl amino group, sulfonyl amino group, alkoxy carbonyl amino group, ureido group, alkyl thio group, aryl thio group, alkoxy carbonyl group, carbamoyl group, sulfamoyl group, sulfonyl group, acyl group, alkyl amino group, aryl amino group, hydroxyl group, or ionic hydrophilic group, the R^{40} displays heterocyclic group.

表す。

但し、一般式(Y-IV)で表される色素は、分子中に少なくとも1つのイオン性親水性基を有する。

【0169】

前記一般式(Y-II)、(Y-III)および(Y-IV)中、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{35} 、 R^{37} 、および R^{39} は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、またはイオン性親水性基を表す。

R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{35} 、 R^{37} 、および R^{39} が表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基および無置換のアルキル基が含まれる。

前記アルキル基としては、炭素原子数が1乃至12のアルキル基が好ましい。

前記置換基の例には、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。

前記アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、t-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピル、および 4-スルホブチルが含まれる。

【0170】

R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{35} 、 R^{37} 、および R^9 が表すシクロアルキル基には、置換基を有するシクロアルキル基および無置換のシクロアルキル基が含まれる。

前記シクロアルキル基としては、炭素原子数が5乃至12のシクロアルキル基が好ましい。

前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。

前記シクロアルキル基の例には、シクロヘキシルが含まれる。

R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{35} 、 R^{37} 、および R^{39} が表すアラルキル基には、置換基を有するアラルキル基および無置換のアラルキル基が含まれる。

前記アラルキル基としては、炭素原子数が7乃至12のアラルキル基が好ましい。

前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。

前記アラルキル基の例には、ベンジル、および 2-フェネチルが含まれる。

However, dye which is displayed with General Formula (Y-IV) has ionic hydrophilic group of at least one in molecule.

[0169]

Aforementioned General Formula (Y-II), (Y-III) and in (Y-IV), R^{31} , R^{32} , R^{33} , R^{35} , R^{37} , and R^{39} independently, display hydrogen atom, halogen atom, cyano group, alkyl group, cycloalkyl group, aralkyl group, aryl group, alkyl thio group, aryl thio group, or ionic hydrophilic group.

alkyl group and unsubstituted alkyl group which possess substituent are included in the alkyl group which R^{31} , R^{32} , R^{33} , R^{35} , R^{37} , and R^{39} display.

As aforementioned alkyl group, number of carbon atoms alkyl group of 1 to 12 is desirable.

hydroxyl group, alkoxy group, cyano group, halogen atom, and ionic hydrophilic group are included in example of theaforementioned substituent.

methyl, ethyl, butyl, isopropyl, t-butyl, hydroxyethyl, methoxyethyl, cyanoethyl, trifluoromethyl, 3- sulfo propyl, and 4 -sulfobutyl are included in example of theaforementioned alkyl group.

[0170]

cycloalkyl group and unsubstituted cycloalkyl group which possess substituent are included in the cycloalkyl group which R^{31} , R^{32} , R^{33} , R^{35} , R^{37} , and R^9 display.

As aforementioned cycloalkyl group, number of carbon atoms cycloalkyl group of 5 to 12 is desirable.

ionic hydrophilic group is included in example of aforementioned substituent.

cyclohexyl is included in example of aforementioned cycloalkyl group.

aralkyl group and unsubstituted aralkyl group which possess substituent are included in the aralkyl group which R^{31} , R^{32} , R^{33} , R^{35} , R^{37} , and R^{39} display.

As aforementioned aralkyl group, number of carbon atoms aralkyl group of 7 to 12 is desirable.

ionic hydrophilic group is included in example of aforementioned substituent.

benzyl, and 2 -phenethyl are included in example of theaforementioned aralkyl group.

【0171】

R³¹、R³²、R³³、R³⁵、R³⁷、および R³⁹ が表すアリール基には、置換基を有するアリール基および無置換のアリール基が含まれる。

前記アリール基としては、炭素原子数が 7 乃至 12 のアリール基が好ましい。

前記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、およびイオン性親水性基が含まれる。

前記アリール基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニル、および m-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。

【0172】

R³¹、R³²、R³³、R³⁵、R³⁷、および R³⁹ が表すアルキルチオ基には、置換基を有するアルキルチオ基および無置換のアルキルチオ基が含まれる。

前記アルキルチオ基としては、炭素原子数が 1 乃至 12 のアルキルチオ基が好ましい。

前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。

前記アルキルチオ基の例には、メチルチオおよびエチルチオが含まれる。

R³¹、R³²、R³³、R³⁵、R³⁷、および R³⁹ が表すアリールチオ基には、置換基を有するアリールチオ基および無置換のアリールチオ基が含まれる。

前記アリールチオ基としては、炭素原子数が 6 乃至 12 のアリールチオ基が好ましい。

前記置換基の例には、アルキル基、およびイオン性親水性基が含まれる。

前記アリールチオ基の例には、フェニルチオおよび p-トリルチオが含まれる。

【0173】

R³¹、R³²、R³³、R³⁵、R³⁷、および R³⁹ が表すイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基および 4 級アンモニウムが含まれる。

中でも、スルホ基およびカルボキシル基が好ましく、スルホ基が特に好ましい。

前記カルボキシル基および前記スルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン(例、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、テトラメチルグアニジウムイオン)が含まれる。

【0171】

aryl group and unsubstituted aryl group which possess substituent are included in the aryl group which R³¹、R³²、R³³、R³⁵、R³⁷、and R³⁹ display.

As aforementioned aryl group, number of carbon atoms aryl group of 7 to 12 is desirable.

alkyl group, alkoxy group, halogen atom, alkyl amino group, and ionic hydrophilic group are included in example of the aforementioned substituent.

phenyl, p-tolyl, p-methoxyphenyl, o-chlorophenyl, and m-(3-sulfo propyl amino) phenyl are included in example of the aforementioned aryl group.

【0172】

alkyl thio group and unsubstituted alkyl thio group which possess substituent are included in the alkyl thio group which R³¹、R³²、R³³、R³⁵、R³⁷、and R³⁹ display.

As aforementioned alkyl thio group, number of carbon atoms alkyl thio group of 1 to 12 is desirable.

ionic hydrophilic group is included in example of aforementioned substituent.

methylthio and ethyl thio are included in example of the aforementioned alkyl thio group.

aryl thio group and unsubstituted aryl thio group which possess substituent are included in the aryl thio group which R³¹、R³²、R³³、R³⁵、R³⁷、and R³⁹ display.

As aforementioned aryl thio group, number of carbon atoms aryl thio group of 6 to 12 is desirable.

alkyl group, and ionic hydrophilic group are included in example of the aforementioned substituent.

phenylthio group and p-tolyl thio are included in example of the aforementioned aryl thio group.

【0173】

sulfo group, carboxyl group and quaternary ammonium are included in ionic hydrophilic group which R³¹、R³²、R³³、R³⁵、R³⁷、and R³⁹ display.

sulfo group and carboxyl group are desirable even among them, sulfo group especially is desirable.

alkali metal ion (Example and sodium ion, potassium ion) and organic cation (Example and tetramethyl guar Ni di ウム ion) is included in example of the counterion to which aforementioned carboxyl group and aforementioned sulfo group are good even with state of salt, form salt.

【0174】

前記一般式(Y-IV)中、 R^{38} は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、またはイオン性親水性基を表す。

【0175】

R^{38} が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

R^{38} が表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基および無置換のアルキル基が含まれる。

前記アルキル基は、炭素原子数が 1 乃至 12 のアルキル基が好ましい。

前記置換基の例には、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。

アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、t-ブチル、ヒドロキシエチル、メキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピルおよび 4-スルホブチルが含まれる。

【0176】

R^{38} が表すアルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれる。

前記アルコキシ基としては、炭素原子数が 1 乃至 12 のアルコキシ基が好ましい。

前記置換基の例には、ヒドロキシル基、およびイオン性親水性基が含まれる。

前記アルコキシ基の例には、メキシ、エトキシ、イソプロポキシ、メキシエトキシ、ヒドロキシエトキシおよび 3-カルボキシプロポキシが含まれる。

R^{38} が表すアリール基には、置換基を有するアリール基および無置換のアリール基が含まれる。

前記アリール基としては、炭素原子数が 7 乃至 12 のアリール基が好ましい。

前記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、およびイオン性親水性基が含まれる。

【0174】

In aforementioned General Formula (Y-IV), R^{38} displays hydrogen atom, halogen atom, alkyl group, alkoxy group, aryl group, aryloxy group, cyano group, acyl amino group, sulfonyl amino group, alkoxy carbonyl amino group, ureido group, alkyl thio group, aryl thio group, alkoxy carbonyl group, carbamoyl group, sulfamoyl group, sulfonyl group, acyl group, alkyl amino group, aryl amino group, hydroxyl group, or the ionic hydrophilic group.

【0175】

You can list fluorine atom, chlorine atom and bromine atom as halogen atom which R^{38} displays.

alkyl group and unsubstituted alkyl group which possess substituent are included in the alkyl group which R^{38} displays.

As for aforementioned alkyl group, number of carbon atoms alkyl group of 1 to 12 is desirable.

hydroxyl group, alkoxy group, cyano group, halogen atom, and ionic hydrophilic group are included in example of the aforementioned substituent.

methyl, ethyl, butyl, isopropyl, t-butyl, hydroxyethyl, methoxyethyl, cyanoethyl, trifluoromethyl, 3-sulfo propyl and 4-sulfobutyl are included in example of alkyl group.

【0176】

alkoxy group and unsubstituted alkoxy group which possess substituent are included in the alkoxy group which R^{38} displays.

As aforementioned alkoxy group, number of carbon atoms alkoxy group of 1 to 12 is desirable.

hydroxyl group, and ionic hydrophilic group are included in example of the aforementioned substituent.

methoxy, ethoxy, isopropoxy, methoxy ethoxy, hydroxyethoxy and 3-carboxy propoxy are included in example of the aforementioned alkoxy group.

aryl group and unsubstituted aryl group which possess substituent are included in the aryl group which R^{38} displays.

As aforementioned aryl group, number of carbon atoms aryl group of 7 to 12 is desirable.

alkyl group, alkoxy group, halogen atom, alkyl amino group, and ionic hydrophilic group are included in example of the aforementioned substituent.

前記アリール基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニルおよびm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。

【0177】

R³⁸ が表すアリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基および無置換のアリールオキシ基が含まれる。

前記アリールオキシ基としては、炭素原子数が6乃至12のアリールオキシ基が好ましい。

前記置換基の例には、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。

前記アリールオキシ基の例には、フェノキシ、p-メトキシフェノキシおよびo-メトキシフェノキシが含まれる。

R³⁸ が表すアシルアミノ基には、置換基を有するアシルアミノ基および無置換のアシルアミノ基が含まれる。

前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が2乃至12のアシルアミノ基が好ましい。

前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。

前記アシルアミノ基の例には、アセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミドおよび3,5-ジスルホベンズアミドが含まれる。

【0178】

R³⁸ が表すスルホニルアミノ基には、置換基を有するスルホニルアミノ基および無置換のスルホニルアミノ基が含まれる。

前記スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が2乃至12のスルホニルアミノ基が好ましい。

前記スルホニルアミノ基の例には、メチルスルホニルアミノ、およびエチルスルホニルアミノが含まれる。

R³⁸ が表すアルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基および無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。

前記アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2乃至12のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。

前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。

前記アルコキシカルボニルアミノ基の例には、

phenyl, p-tolyl, p-methoxyphenyl, o-chlorophenyl and m-(3-sulfo propyl amino) phenyl are included in example of theaforementioned aryl group.

[0177]

aryloxy group and unsubstituted aryloxy group which possess substituent are included in the aryloxy group which R³⁸ displays.

As aforementioned aryloxy group, number of carbon atoms aryloxy group of 6 to 12 is desirable.

alkoxy group, and ionic hydrophilic group are included in example of theaforementioned substituent.

phenoxy, p-methoxy phenoxy and o-methoxy phenoxy are included in example of theaforementioned aryloxy group.

acyl amino group and unsubstituted acyl amino group which possess substituent are included in the acyl amino group which R³⁸ displays.

As aforementioned acyl amino group, number of carbon atoms acyl amino group of 2 to 12 is desirable.

ionic hydrophilic group is included in example of aforementioned substituent.

acetamide, propionamide, benzamide and 3 and 5-di sulfo benzamide are included in example of theaforementioned acyl amino group.

[0178]

sulfonyl amino group and unsubstituted sulfonyl amino group which possess substituent are included in the sulfonyl amino group which R³⁸ displays.

As aforementioned sulfonyl amino group, number of carbon atoms sulfonyl amino group of 2 to 12 is desirable.

methyl sulfonyl amino, and ethyl sulfonyl amino are included in example of theaforementioned sulfonyl amino group.

alkoxy carbonyl amino group and unsubstituted alkoxy carbonyl amino group which possess substituent are included in the alkoxy carbonyl amino group which R³⁸ displays.

As aforementioned alkoxy carbonyl amino group, number of carbon atoms alkoxy carbonyl amino group of 2 to 12 is desirable.

ionic hydrophilic group is included in example of aforementioned substituent.

ethoxy carbonyl amino is included in example of

エトキシカルボニルアミノが含まれる。

【0179】

R³⁸ が表すウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。

前記ウレイド基としては、炭素原子数が 1 乃至 12 のウレイド基が好ましい。

前記置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。

前記ウレイド基の例には、3-メチルウレイド、3,3-ジメチルウレイドおよび 3-フェニルウレイドが含まれる。

R³⁸ が表すアルキルチオ基には置換基を有するアルキルチオ基および無置換のアルキルチオ基が含まれる。

前記アルキルチオ基としては、炭素原子数が 1 乃至 12 のアルキルチオ基が好ましい。

前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。

前記アルキルチオ基の例には、メチルチオおよびエチルチオが含まれる。

【0180】

R³⁸ が表すアリールチオ基には、置換基を有するアリールチオ基および無置換のアリールチオ基が含まれる。

前記アリールチオ基としては、炭素原子数が 6 乃至 12 のアリールチオ基が好ましい。

前記置換基の例には、アルキル基、イオン性親水性基が含まれる。

前記アリールチオ基の例には、フェニルチオおよび p-トリルチオ基が含まれる。

R³⁸ が表すアルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。

前記アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が 2 乃至 12 のアルコキシカルボニル基が好ましい。

前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。

前記アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニルおよびエトキシカルボニルが含まれる。

【0181】

aforementioned alkoxy carbonyl amino group.

[0179]

ureido group and unsubstituted ureido group which possess substituent are included in the ureido group which R³⁸ displays.

As aforementioned ureido group, number of carbon atoms ureido group of 1 to 12 is desirable.

alkyl group and aryl group are included in example of theaforementioned substituent.

3-methyl ureido, 3,3-dimethylureido and 3-phenyl ureido are included in example of theaforementioned ureido group.

alkyl thio group and unsubstituted alkyl thio group which possess substituent are included in the alkyl thio group which R³⁸ displays.

As aforementioned alkyl thio group, number of carbon atoms alkyl thio group of 1 to 12 is desirable.

ionic hydrophilic group is included in example of aforementioned substituent.

methylthio and ethyl thio are included in example of theaforementioned alkyl thio group.

[0180]

aryl thio group and unsubstituted aryl thio group which possess substituent are included in the aryl thio group which R³⁸ displays.

As aforementioned aryl thio group, number of carbon atoms aryl thio group of 6 to 12 is desirable.

alkyl group, ionic hydrophilic group is included in example of aforementioned substituent.

phenylthio and p-tolyl thio group are included in example of theaforementioned aryl thio group.

alkoxy carbonyl group and unsubstituted alkoxy carbonyl group which possess substituent are included in the alkoxy carbonyl group which R³⁸ displays.

As aforementioned alkoxy carbonyl group, number of carbon atoms alkoxy carbonyl group of 2 to 12 is desirable.

ionic hydrophilic group is included in example of aforementioned substituent.

methoxycarbonyl and ethoxy carbonyl are included in example of theaforementioned alkoxy carbonyl group.

[0181]

R³⁸ が表すカルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイル基が含まれる。

前記置換基の例にはアルキル基が含まれる。

前記カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

R³⁸ が表す置換基を有するスルファモイル基および無置換のスルファモイル基が含まれる。

前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。

前記スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジ-(2-ヒドロキシエチル)スルファモイル基が含まれる。

【0182】

R³⁸ が表すスルホニル基の例には、メタンスルホニルおよびフェニルスルホニルが含まれる。

R³⁸ が表すアシル基には、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。

前記アシル基としては、炭素原子数が1乃至12のアシル基が好ましい。

前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。

前記アシル基の例には、アセチルおよびベンゾイルが含まれる。

【0183】

R³⁸ が表すアルキルアミノ基には、置換基を有するアルキルアミノ基および無置換のアルキルアミノ基が含まれる。

前記アルキルアミノ基としては、炭素原子数1乃至6のアルキルアミノ基が好ましい。

前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。

前記アルキルアミノ基の例には、メチルアミノおよびジエチルアミノが含まれる。

R³⁸ が表すアリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基および無置換のアリールアミノ基が含まれる。

前記アリールアミノ基としては、炭素原子数が6乃至12のアリールアミノ基が好ましい。

前記置換基の例としては、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。

carbamoyl group and unsubstituted carbamoyl group which possess substituent are included in the carbamoyl group which R³⁸ displays.

alkyl group is included in example of aforementioned substituent.

methyl carbamoyl group and dimethyl carbamoyl group are included in example of theaforementioned carbamoyl group.

sulfamoyl group and unsubstituted sulfamoyl group which possess substituent which R³⁸ displays are included.

alkyl group is included in example of aforementioned substituent.

dimethyl sulfamoyl group and di-(2-hydroxyethyl) sulfamoyl group are included in example of theaforementioned sulfamoyl group.

[0182]

methane sulfonyl and phenyl sulfonyl are included in example of sulfonyl group which R³⁸ displays.

acyl group and unsubstituted acyl group which possess substituent are included in the acyl group which R³⁸ displays.

As aforementioned acyl group, number of carbon atoms acyl group of 1 to 12 is desirable.

ionic hydrophilic group is included in example of aforementioned substituent.

acetyl and benzoyl are included in example of theaforementioned acyl group.

[0183]

alkyl amino group and unsubstituted alkyl amino group which possess substituent are included in the alkyl amino group which R³⁸ displays.

As aforementioned alkyl amino group, alkyl amino group of number of carbon atoms 1 to 6 is desirable.

ionic hydrophilic group is included in example of aforementioned substituent.

methylamino and diethyl amino are included in example of theaforementioned alkyl amino group.

aryl amino group and unsubstituted aryl amino group which possess substituent are included in the aryl amino group which R³⁸ displays.

As aforementioned aryl amino group, number of carbon atoms aryl amino group of 6 to 12 is desirable.

As example of aforementioned substituent, halogen atom, and ionic hydrophilic group are included.

前記アリールアミノ基の例としては、アニリンおよび 2-クロロアニリンが含まれる。

【0184】

R^{38} が表すイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基および 4 級アンモニウムが含まれる。

中でも、スルホ基およびカルボキシル基が好ましく、スルホ基が特に好ましい。

前記カルボキシル基および前記スルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン(例、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、テトラメチルグアニジウムイオン)が含まれる。

【0185】

前記一般式(Y-III)中、Za は $-N=$ 、 $-NH-$ 、または $-C(R^{41})=$ を表し、Zb および Zc は各々独立して、 $-N=$ または $-C(R^{41})=$ を表し、 R^{41} は水素原子または非金属置換基を表す。

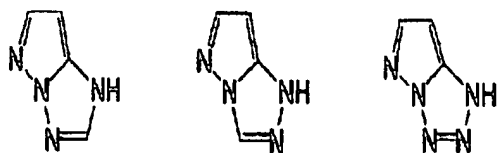
R^{41} が表す非金属置換基としては、シアノ基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、またはイオン性親水性基が好ましい。

前記置換基の各々は、 R^{31} が表す各々の置換基と同義であり、好ましい例も同様である。

前記一般式(Y-III)に含まれる 2 つの 5 員環からなる複素環の骨格例を下記に示す。

【0186】

【化 23】



【0187】

前記一般式(Y-II)~(Y-IV)で表される色素は分子中に少なくとも 1 つのイオン性親水性基を含む。

前記一般式(Y-II)~(Y-IV)中の、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{35} 、 R^{37} 、 R^{38} および R^{39} がイオン性親水性基である色素の他、前記一般式(Y-II)~(Y-IV)中の、 R^{31} ~ R^{41} がさらにイオン性親水性基を置換基として有する色素が含まれる。

As example of aforementioned aryl amino group, anilino and 2-chloro anilino are included.

【0184】

sulfo group, carboxyl group and quaternary ammonium are included in ionic hydrophilic group which R^{38} displays.

sulfo group and carboxyl group are desirable even among them, sulfo group especially is desirable.

alkali metal ion (Example and sodium ion, potassium ion) and organic cation (Example and tetramethyl guanidinium ion) is included in example of the counterion to which aforementioned carboxyl group and aforementioned sulfo group are good even with state of salt, form salt.

【0185】

In aforementioned General Formula (Y-III), Za $-N=$, $-NH-$, or $-C(R^{41})=$ displays, Zb and Zc independently, $-N=$ or $-C(R^{41})=$ displays, R^{41} displays hydrogen atom or nonmetal substituent.

cyano group, cycloalkyl group, aralkyl group, aryl group, alkyl thio group, aryl thio group, or ionic hydrophilic group is desirable as nonmetal substituent which R^{41} displays.

Each of aforementioned substituent each substituent which R^{31} displays and being synonymous, desirable example is similar.

skeleton example of heterocycle which consists of 25-member ring where it is included in aforementioned General Formula (Y-III) is shown on description below.

【0186】

【Chemical Formula 23】

【0187】

Aforementioned General Formula (Y-II) - dye which is displayed with (Y-IV) includes ionic hydrophilic group of at least one in molecule.

Aforementioned General Formula (Y-II) - other than dye where, R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{35} 、 R^{37} 、 R^{38} and R^{39} in (Y-IV) are ionic hydrophilic group, aforementioned General Formula (Y-II) - R^{31} ~ R^{41} in (Y-IV) is included furthermore dye which possesses ionic hydrophilic group as substituent.

この様に、前記色素は分子中にイオン性親水性基を有するので、水性媒体に対する溶解性または分散性が良好である。

前記イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基および4級アンモニウムが含まれる。

中でも、スルホ基およびカルボキシル基が好ましく、スルホ基が特に好ましい。

また、前記色素は分子中に、2種以上のイオン性親水性基を含んでもよく、2種以上のイオン性親水性基を含む場合は、カルボキシル基とスルホ基の組み合わせが好ましい。

前記カルボキシル基および前記スルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン(例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等)および有機カチオン(例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウムイオン等)が含まれる。

対イオンの中でも、アルカリ金属塩が好ましい。

[0188]

以下に、一般式(Y-I)で表される色素の具体例(一般式(Y-II)で表される色素の具体例(Y1-1~Y1-16)、一般式(Y-III)で表される色素の具体例(Y2-1~Y2-20)、および一般式(Y-IV)で表される色素の具体例(Y3-1~Y3-12)、更にY-101~Y-155を示すが、本発明に用いられる色素は、下記の具体例に限定されるものではない。これらの化合物は、特開平 2-24191 号、特開 2001-279145 号を参考に合成できる。)

[0189]

[化 24]

This way, because aforementioned dye has ionic hydrophilic group in molecule, solubility or dispersibility for aqueous medium is satisfactory.

sulfo group, carboxyl group and quaternary ammonium are included in aforementioned ionic hydrophilic group.

sulfo group and carboxyl group are desirable even among them, sulfo group especially is desirable.

In addition, aforementioned dye in molecule, may include the ionic hydrophilic group of 2 kinds or more, when ionic hydrophilic group of 2 kinds or more is included, combination of carboxyl group and sulfo group is desirable.

alkali metal ion (Example and lithium ion, sodium ion, potassium ion etc) and organic cation (Example and tetramethyl ammonium ion, tetramethyl guanidinium ion, tetramethyl phosphonium ion etc) is included in example of the counterion to which aforementioned carboxyl group and aforementioned sulfo group are good even with state of salt, form salt.

alkali metal salt is desirable even in counterion.

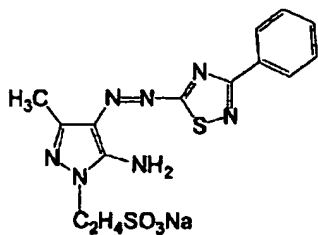
[0188]

Below, embodiment of dye which is displayed with General Formula (Y-I) (embodiment of dye which is displayed with General Formula (Y-II) (Y1-1~Y1-16), the embodiment of dye which is displayed with General Formula (Y-III) (Y2-1~Y2-20), and the embodiment of dye which is displayed with General Formula (Y-IV) (Y3-1~Y3-12), furthermore Y-101~Y-155 is shown, but dye which is used for the this invention is not something which is limited in below-mentioned embodiment. These compound, can synthesize Japan Unexamined Patent Publication Hei 2-24191 number and Japan Unexamined Patent Publication 2001-279145 number in reference.)

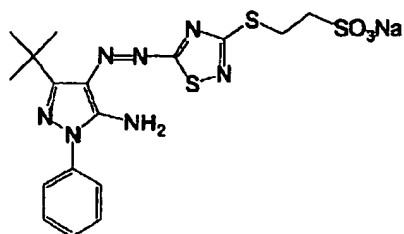
[0189]

[Chemical Formula 24]

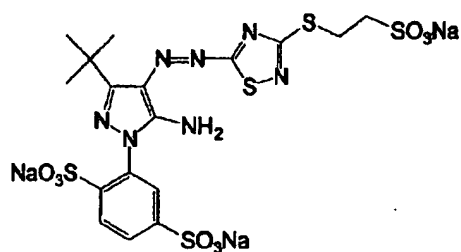
Y1 - 1



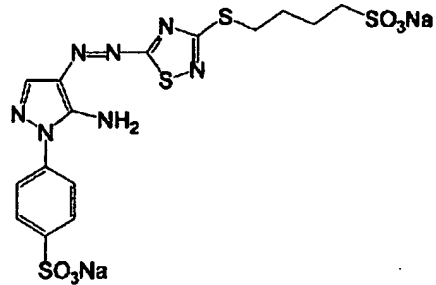
Y1 - 2



Y1 - 3



Y1 - 4



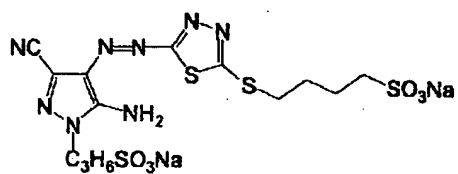
[0190]

[化 25]

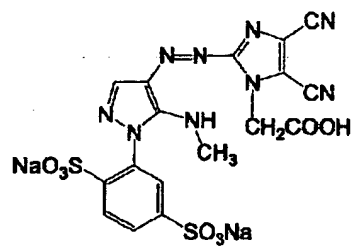
[0190]

[Chemical Formula 25]

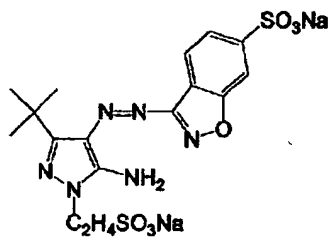
Y1 - 5



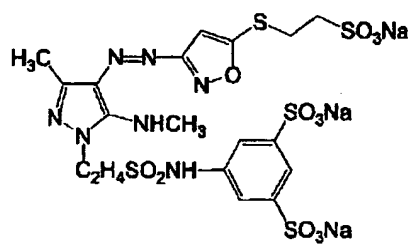
Y1 - 6



Y1 - 7



Y1 - 8



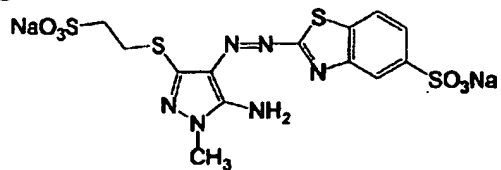
[0191]

[化 26]

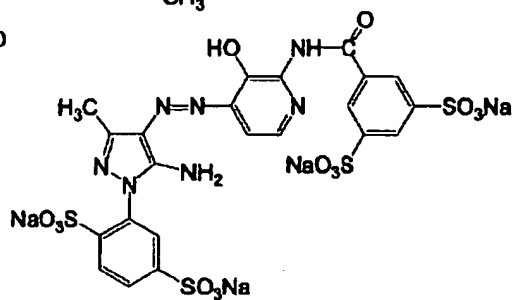
[0191]

[Chemical Formula 26]

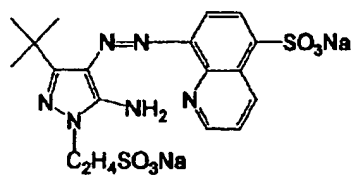
Y1-9



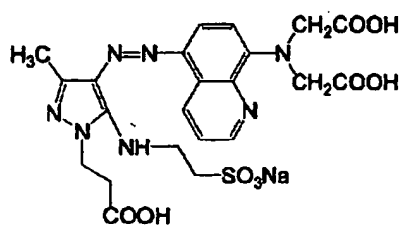
Y1-10



Y1-11



Y1-12



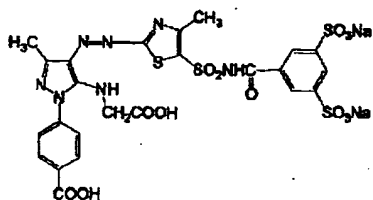
[0192]

[化 27]

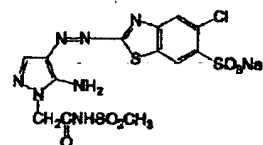
[0192]

[Chemical Formula 27]

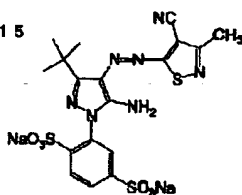
Y1-13



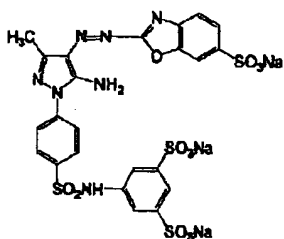
Y1-14



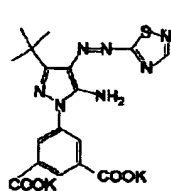
Y1-15



Y1-16



Y1-17



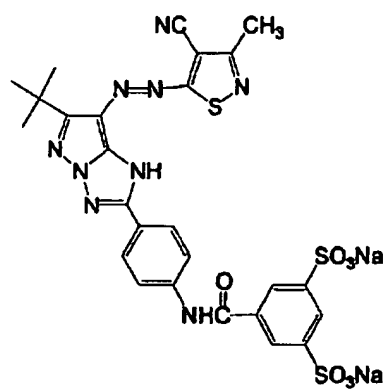
[0193]

[化 28]

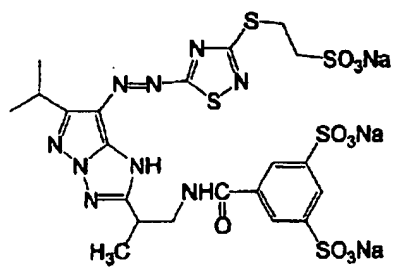
[0193]

[Chemical Formula 28]

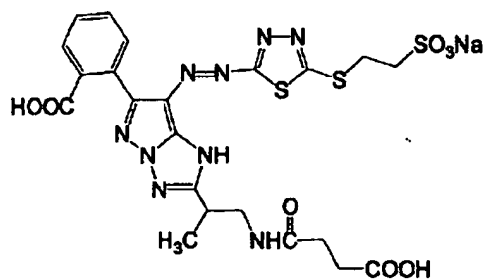
Y2-1



Y2-2



Y2-3



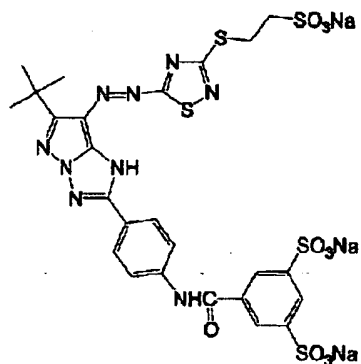
【0194】

【化 29】

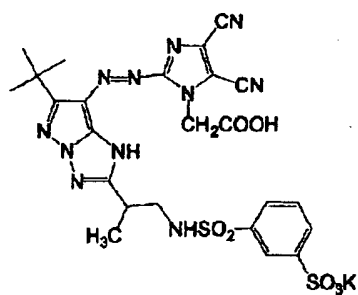
[0194]

[Chemical Formula 29]

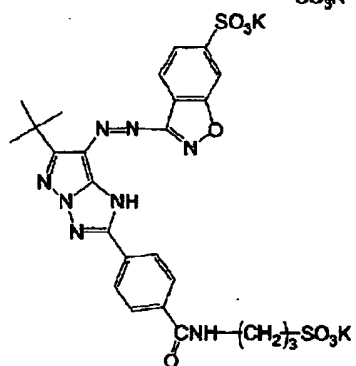
Y2-4



Y2-5



Y2-6



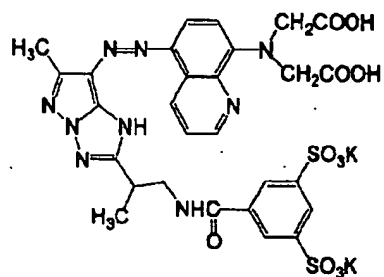
【0195】

【化 30】

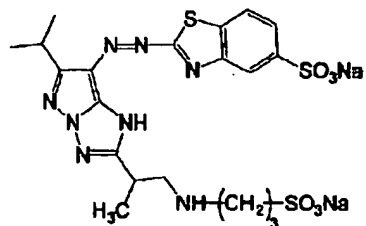
[0195]

[Chemical Formula 30]

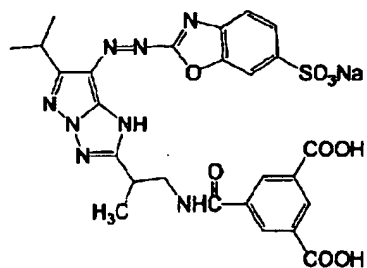
Y2-7



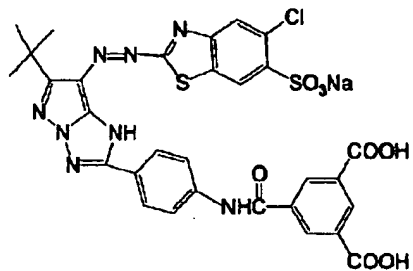
Y2-8



Y2-9



Y2-10



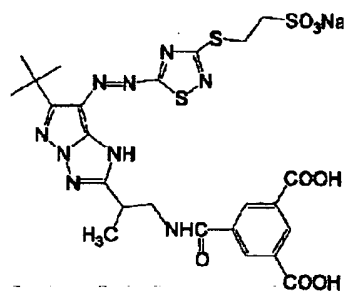
[0196]

[化 31]

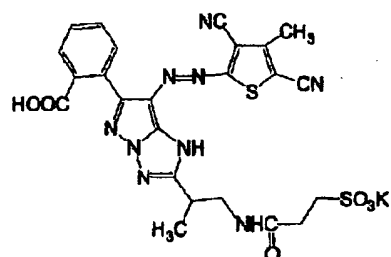
[0196]

[Chemical Formula 31]

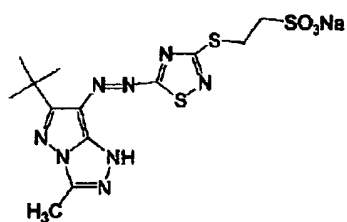
Y2-11



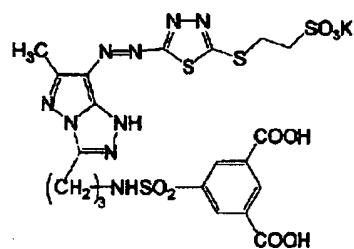
Y2-12



Y2-13



Y2-14



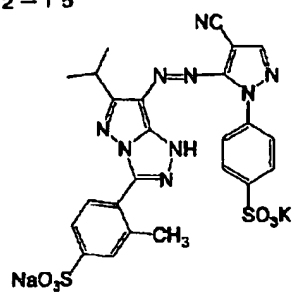
【0197】

【化 32】

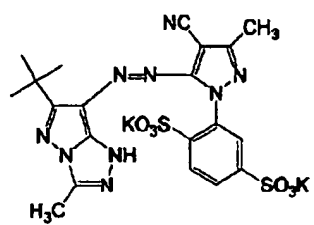
[0197]

[Chemical Formula 32]

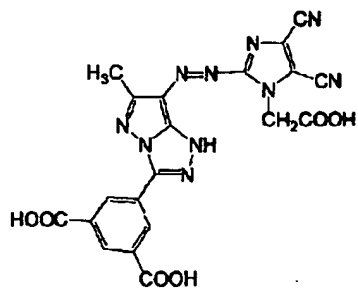
Y2-15



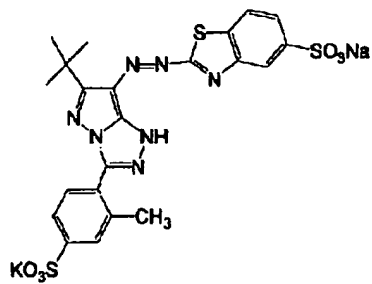
Y2-16



Y2-17



Y2-18



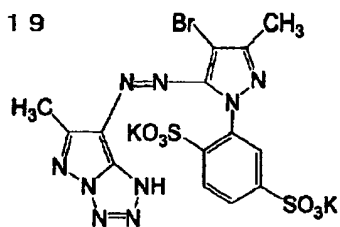
[0198]

[化 33]

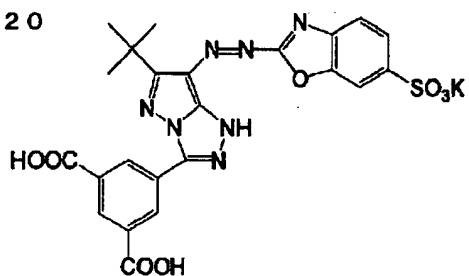
[0198]

[Chemical Formula 33]

Y2-19



Y2-20



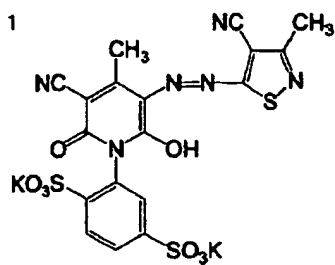
[0199]

[化 34]

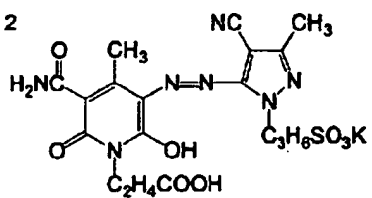
[0199]

[Chemical Formula 34]

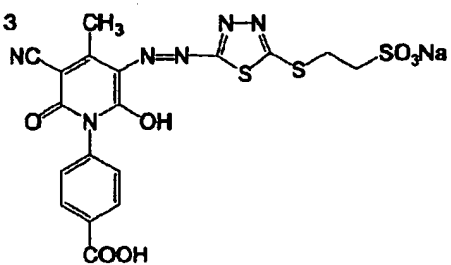
Y3-1



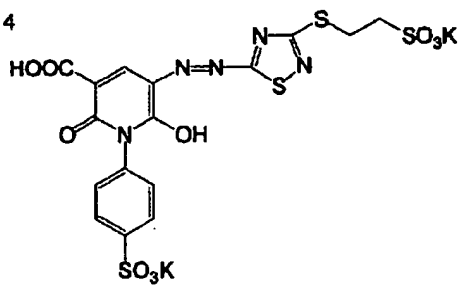
Y3-2



Y3-3



Y3-4



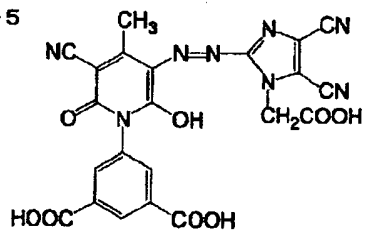
【0200】

【化 35】

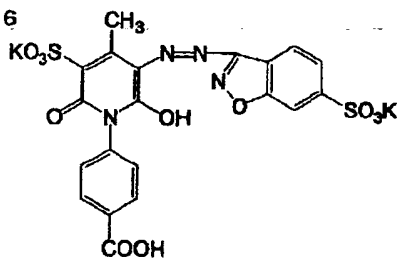
[0200]

[Chemical Formula 35]

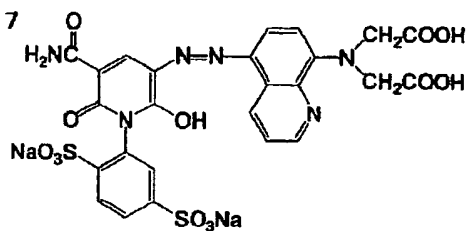
Y3-5



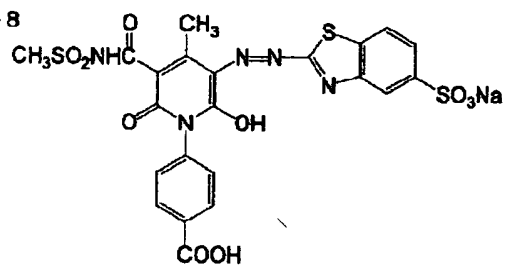
Y3-6



Y3-7



Y3-8

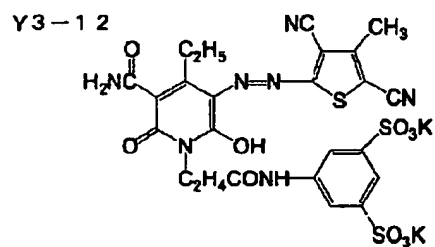
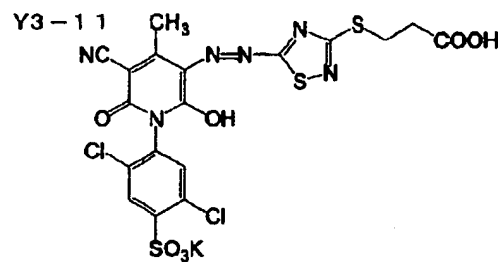
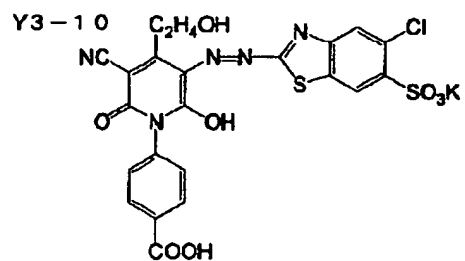
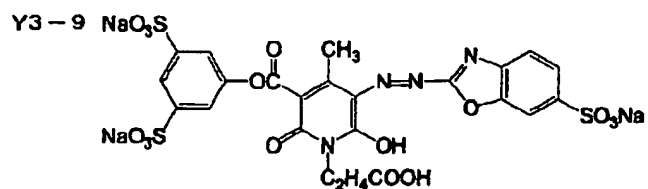


[0201]

[化 36]

[0201]

[Chemical Formula 36]



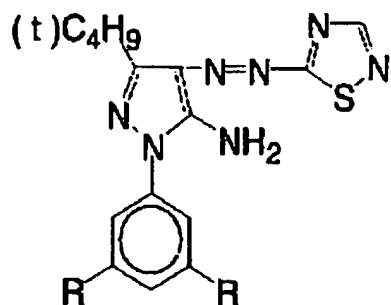
[0202]

[化 37]

[0202]

[Chemical Formula 37]

THIS PAGE BLANK (USPTO)



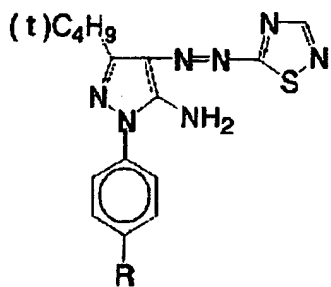
色素	R
Y-101	CON(C ₂ H ₅) ₂
Y-102	CON(C ₄ H ₉) ₂
Y-103	CON(C ₆ H ₁₃) ₂
Y-104	COOC ₄ H ₉
Y-105	COOC ₆ H ₁₃
Y-106	COC ₄ H ₉
Y-107	CONHC ₄ H ₉
Y-108	CONHC ₆ H ₁₃

[0203]

[化 38]

[0203]

[Chemical Formula 38]



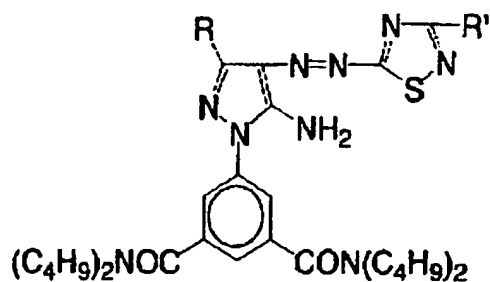
色素	R
Y-109	COOC ₄ H ₉
Y-110	CONHC ₄ H ₉
Y-111	CON(C ₄ H ₉) ₂
Y-112	SO ₂ NHC ₆ H ₁₃
Y-113	SO ₂ N(C ₄ H ₉) ₂
Y-114	NHCOC ₆ H ₁₃
Y-115	NHSO ₂ C ₈ H ₁₇
Y-116	C ₄ H ₉
Y-117	OC ₆ H ₁₃
Y-118	COOC ₁₂ H ₂₅
Y-119	
Y-120	

[0204]

[化 39]

[0204]

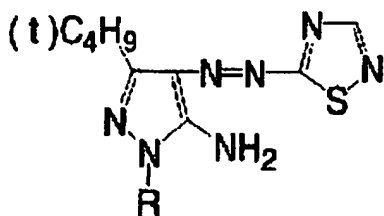
[Chemical Formula 39]



色素	R	R'
Y-121	CH ₃	H
Y-122	Ph	H
Y-123	OC ₂ H ₅	H
Y-124	C ₄ H ₉ (t)	SCH ₃
Y-125	C ₄ H ₉ (t)	Ph
Y-126	C ₄ H ₉ (t)	CH ₃
Y-127	C ₄ H ₉ (t)	SC ₈ H ₁₇

[0205]

[化 40]



色素	R
Y-128	CH ₂ Ph
Y-129	C ₄ H ₉
Y-130	C ₈ H ₁₇
Y-131	CONH ₂

[0205]

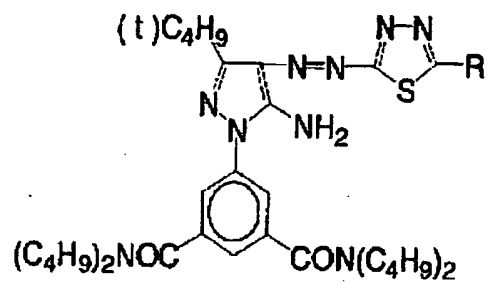
[Chemical Formula 40]

[0206]

[化 41]

[0206]

[Chemical Formula 41]



色素	R
Y-132	H
Y-133	CH_3
Y-134	Ph
Y-135	SCH_3

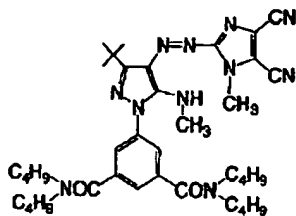
【0207】

【化 42】

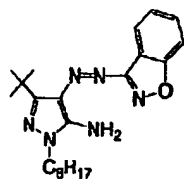
[0207]

[Chemical Formula 42]

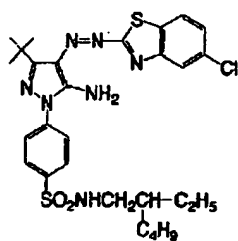
Y-136



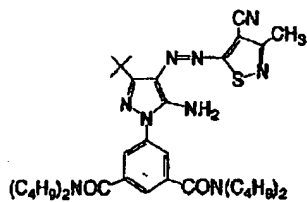
Y-137



Y-138



Y-139



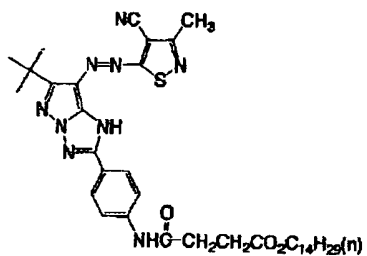
【0208】

【化 43】

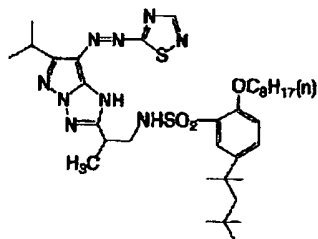
[0208]

[Chemical Formula 43]

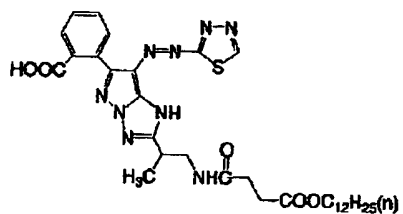
Y-140



Y-141



Y-142



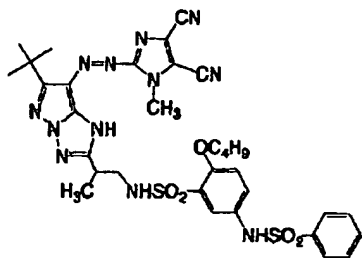
【0209】

【化 44】

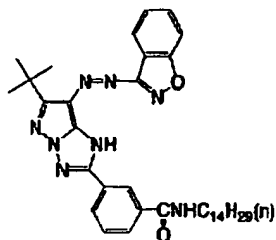
[0209]

[Chemical Formula 44]

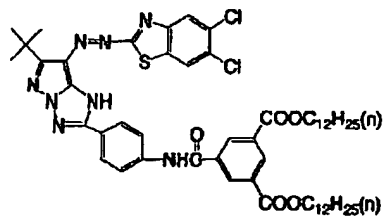
Y-143



Y-144



Y-145



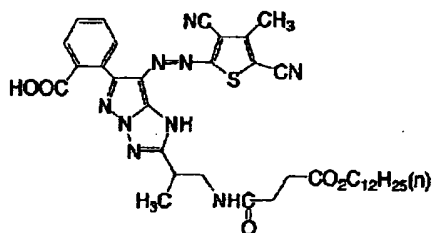
【0210】

【化 45】

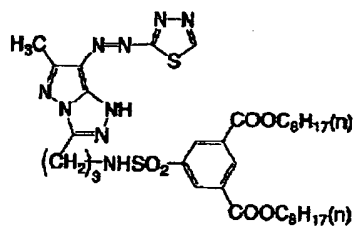
[0210]

[Chemical Formula 45]

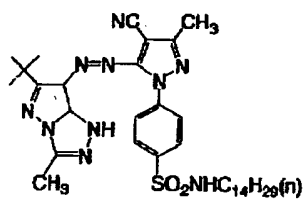
Y-146



Y-147



Y-148



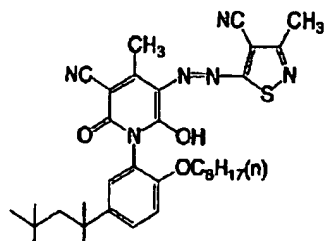
【0211】

【化 46】

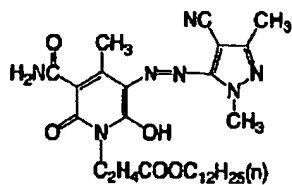
[0211]

[Chemical Formula 46]

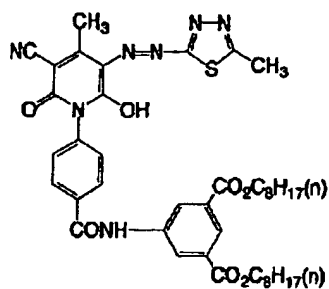
Y-149



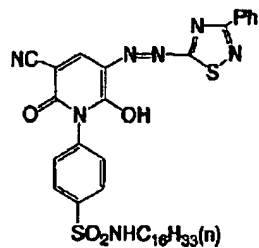
Y-150



Y-151



Y-152



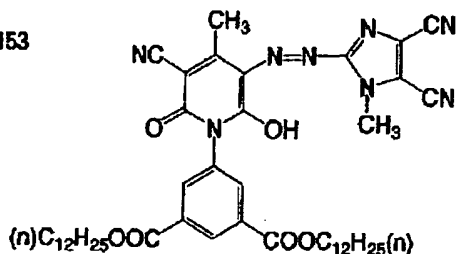
[0212]

[化 47]

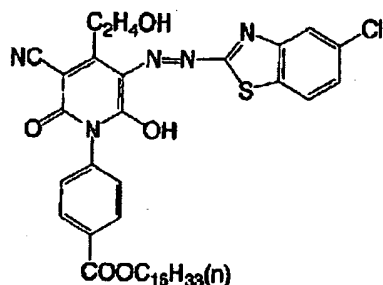
[0212]

[Chemical Formula 47]

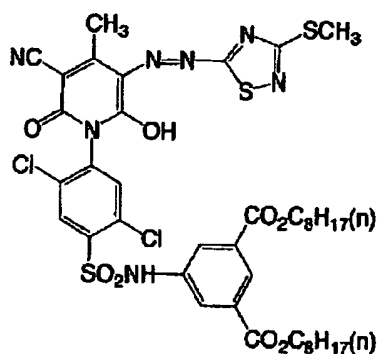
Y-153



Y-154



Y-155



【0213】

前記一般式(Y-I)、(Y-II)、(Y-III)および(Y-IV)で表される色素は、ジアゾ成分とカプラー成分とのカップリング反応によって合成することができる。

下記に、前記一般式(Y-II)、(Y-III)および(Y-IV)で表される色素の合成例を示す。

下記合成例は、ジアゾ成分として式(A-1)、(A-2)および(A-3)を各々使い、カプラー成分として式(B-1)、(B-2)および(B-3)を各々用いた例である。

これらの色素の収率とλ max(inDMF)を下記表

[0213]

Aforementioned General Formula (Y-I), (Y-II), (Y-III) and it can synthesize dye which is displayed with (Y-IV), with coupling reaction of diazo component and the coupler component.

On description below, aforementioned General Formula (Y-II), (Y-III) and synthesis example of dye which is displayed with (Y-IV) is shown.

Below-mentioned synthesis example, as diazo component formula (A-1), (A-2) and (A-3) each uses, formula (B-1), (B-2) and it is an example which (B-3) each is used as a coupler component.

yield and the λ max (inDMF) of these dye are shown in

に示す。

【0214】

【表 18】

色森	収率(%)	λ_{max} (nm)
Y1-5	68	448.3
Y1-6	70	460.2
Y1-7	76	481.3
Y1-8	82	458.1
Y1-9	84	462.8
Y1-10	59	449.0
Y1-13	72	455.2
Y1-15	73	456.3
Y1-18	69	465.4
Y2-2	88	443.3
Y2-3	82	444.2
Y2-4	78	450.9
Y2-5	75	448.9
Y2-10	76	452.7

【0215】

本発明のインク 100 質量部中、各々の着色剤を 0.2 質量部以上 20 質量部以下含有するのが好ましい。

本発明において同色相のインクとして 2 種以上の異なるインクを用いる場合、1 種のインク濃度に対して、他種のインク濃度が 0.05~0.5 倍であることが好ましい。

【0216】

本発明のインクセットは、上記特定のマゼンタインクと特定のシアンインクを含有していればよく、この 2 色を有するインクセットであってもよく、あるいは、前記アゾ色素とともにフルカラーの画像を得るためや色調を整えるために、適宜に他の色材を併用して、例えば、ブラック用、シアン用、マゼンタ用、イエロー用、レッド用、グリーン用及びブルー用の本発明のインクを夫々調製し、これらを組み合わせることによって、カラー画像の形成に好適なインクセットとして提供することができる。

この際、本発明のインクと組み合わせてインクセットを構成する他のインクを調製する場合に用いる着色剤として、種々の染料や顔料を用いることができる。

本発明のインクジェット用インクに併用することが出来る色素の例としては、例えば以下のものを挙げることが出来る。

the below-mentioned chart.

[0214]

[Table 18]

[0215]

In ink 100 mass part of this invention, each colorant it is desirable 20 mass part or less of 0.2 mass part or more to contain.

Regarding to this invention, when it uses ink where 2 kinds or more differ as ink of equal hue, ink concentration of other kind is 0.05 - 0.5 times vis-a-vis ink concentration of 1 kind, it is desirable.

[0216]

In order if ink set of this invention should have contained the above-mentioned specific magenta ink and specific cyanide ink, even with the ink set which possesses these 2 colors is good, or, with the aforementioned azo dye image of full color to obtain and jointly using other colorant in order to arrange color, appropriately, for example black, for cyanide, for magenta and for yellow, It can offer to formation of color image respectively it can manufacture ink of this invention for red, green and the blue, combining these with, as preferred ink set.

In this case, when other ink which ink set configuration is done is manufactured combining with ink of this invention various dye or pigment can be used as colorant which is used.

Those below for example can be listed as example of dye which it jointly uses to ink for inkjet of this invention and is possible.

【0217】

イエロー染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料;例えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有するアゾメチン染料;例えばベンジリデン染料やモノメチンオキシノール染料等のようなメチン染料;例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノ系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。

これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエローを呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0218】

マゼンタ染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料;例えばカップリング成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類を有するアゾメチン染料;例えばアリールリデン染料、ステリル染料、メロシアニン染料、オキシノール染料のようなメチン染料;ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノ系染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環系染料等を挙げることができる。

これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてマゼンタを呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0219】

シアン染料としては、例えばインドアニリン染料、インドフェノール染料のようなアゾメチン染料;シアニン染料、オキシノール染料、メロシアニン染料のようなポリメチン染料;ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料

【0217】

There is a azomethine dye; for example benzilidene dye and a mono methine oxazole dye or other methine dye; for example naphthoquinone dye, anthraquinone dye or other quinone type dye etc which possess open chain type active methylene compound, to aryl which possesses phenols, naphthol, anilines, pyrazolone, pyridone and open chain type active methylene compound as yellow dye, as for example coupling component or as 特 99 11 11 azo dye; for example coupling component it can list the quinophthalone dye, nitro * nitroso dye, acridine dye, acry di non dye etc as dye kind other than this.

These dye, portion of Papenfussiella kuromo four doing, dissociated are good beingsomething which for first time displays yellow, counter cation in that case is good even with cation of inorganic like alkali metal and ammonium and, it is good even with cation of organic, like the pyridinium, quaternary ammonium salt furthermore it is good even with polymer cation which possesses those in partial structure.

【0218】

pyrazolone and carbonium dye, for example naphthoquinone, anthraquinone, anthrapyridone or other quinone type dye, for example dioxazine dye or other condensed polycyclic type dye etc like methine dye; diphenylmethane dye, triphenylmethane dye, xanthene dye like azomethine dye; for example arylidene dye, styryl dye, merocyanine dye, oxazole dye which possesses pyrazolo triazoles can be listed to aryl which possesses the phenols, naphthol, anilines as magenta dye, as for example coupling component or as 特 99 11 11 azo dye; for example coupling component.

These dye, portion of Papenfussiella kuromo four doing, dissociated are good beingsomething which for first time displays magenta, counter cation in that case is good even with cation of inorganic like alkali metal and ammonium and, it is good even with cation of organic, like the pyridinium, quaternary ammonium salt furthermore it is good even with polymer cation which possesses those in partial structure.

【0219】

As cyanide dye, 特 99 11 11 azo dye, indigo * thioindigo dye can be listed to aryl which possesses phenols, naphthol, anilines as carbonium dye; phthalocyanine dye; anthraquinone dye; for example coupling component like polymethine dye; diphenylmethane dye, triphenylmethane dye, xanthene dye

のようなカルボニウム染料;フタロシアニン染料;アントラキノン染料;例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料、インジゴ・チオインジゴ染料を挙げることができる。

これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてシアンを呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

また、ポリアゾ染料などのブラック染料やカーボンブラック分散液も使用することが出来る。

[0220]

本発明において染料が油溶性の場合、高沸点有機溶媒を併用することが望ましい。

本発明に用いられる高沸点有機溶媒の沸点は150 deg C以上であるが、好ましくは170 deg C以上である。

本発明に用いられる高沸点有機溶媒としては、フタル酸エステル類(例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス(2,4-ジ-tert-アミルフェニル)イソフタレート、ビス(1,1-ジエチルプロピル)フタレート)、リン酸又はホスホンのエステル類(例えば、ジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、ジオクチルブチルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスフェート)、安息香酸エステル酸(例えば、2-エチルヘキシルベンゾエート、2,4-ジクロロベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエート)、アミド類(例えば、N,N-ジエチルドデカンアミド、N,N-ジエチラウリルアミド)、アルコール類またはフェノール類(イソステアリアルアルコール、2,4-ジ-tert-アミルフェノールなど)、脂肪族エステル類(例えば、コハク酸ジブトキシエチル、コハク酸ジ-2-エチルヘキシル、テトラデカン酸 2-ヘキシルデシル、クエン酸トリブチル、ジエチルアゼレート、イソステアリアルラクトート、トリオクチルシトレート)、アニリン誘導体(N,N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリンなど)、塩素化パラフィン類(塩素含有量10%~80%のパラフィン類)、トリメシン酸エステル類(例えば、トリメシン酸トリブチル)、ドデシルベ

like azomethine dye; cyanine dye, oxazole dye, merocyanine dye like for example indoaniline dye, indophenol dye or.

These dye, portion of Papenfussiella kuromo four doing, dissociated are good beingsomething which for first time displays cyanide, counter cation inthat case is good even with cation of inorganic like alkali metal and ammonium and, it is good even with cation of organic, like the pyridinium, quaternary ammonium salt furthermore it is good even with polymer cation which possesses thosein partial structure.

In addition, you use also poly azo dye or other black dye and carbon black dispersion it is possible.

[0220]

Regarding to this invention, when dye is oil-soluble, it jointly uses high boiling point organic solvent it is desirable.

boiling point of high boiling point organic solvent which is used for this invention is 150 deg C or greater, but it is a preferably 170 deg C or greater.

As high boiling point organic solvent which is used for this invention, phthalic acid esters (for example dibutyl phthalate, dioctyl phthalate, dicyclohexyl phthalate, di-2-ethylhexyl phthalate, decyl phthalate, screw (2 and 4-di-t-amyl phenyl) isophthalate, screw (1 and 1-diethyl propyl) phthalate), esters of phosphoric acid or phospho (for example biphenyl phosphate, triphenyl phosphate, tricresyl phosphate, 2-ethylhexyl biphenyl phosphate, dioctyl butyl phosphate, tricyclohexyl phosphate, tri-2-ethylhexyl phosphate, tridodecyl phosphate, di-2-ethylhexyl phenyl phosphate), benzoic acid ester acid (for example 2-ethylhexyl benzoate, 2,4-dichloro benzoate, dodecyl benzoate, 2-ethylhexyl-p-hydroxy benzoate), amides (for example N,N-diethyl dodecane amide, N,N-diethyl lauryl amide), alcohols or the phenols (isostearyl alcohol, 2 and 4-di-t-amyl phenol etc), aliphatic esters (for example succinic acid dibutoxy ethyl, succinic acid di-2-ethylhexyl, tetradecanoic acid 2-hexyl decyl, tributyl citrate, diethyl azelate, isostearyl lactate, trioctyl citrate), aniline derivative (N,N-dibutyl-2-butoxy-5-t-octylaniline etc), chlorinated paraffin (paraffins of chlorine content 10%~80%), trimésic acid esters (for example trimésic acid tributyl), the dodecylbenzene, diisopropyl naphthalene, phenols (for example 2,4-di-t-amyl phenol, 4-dodecyl oxy phenol, 4-dodecyl oxycarbonyl phenol, 4-(4-dodecyloxyphenyl sulfonyl) phenol), carboxylic acid (for example 2-(2 and 4-di-t-amyl phenoxy) butanoic acid, 2-ethoxy octane decanoic acid), you can list alkyl phosphoric acid (for example di-2 (ethylhexyl) phosphoric acid,

ンゼン、ジイソプロピルナフタレン、フェノール類(例えば、2,4-ジ-tert-アミルフェノール、4-ドデシルオキシフェノール、4-ドデシルオキシカルボニルフェノール、4-(4-ドデシルオキシフェニルスルホニル)フェノール)、カルボン酸類(例えば、2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)酪酸、2-エトキシオクタンデカン酸)、アルキルリン酸類(例えば、ジ-2(エチルヘキシル)リン酸、ジフェニルリン酸)などが挙げられる。また補助溶媒として沸点が 30 deg C 以上約 160 deg C 以下の有機溶剤(例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミド)を併用してもよい。高沸点有機溶媒はカプラーに対して重量比で 0~2.0 倍量、好ましくは 0~1.0 倍量で使用できる。これらの高沸点有機溶媒は単独で使用しても、数種の混合(例えばトリクレジルホスフェートとジブチルフタレート、トリオクチルホスフェートとジ(2-エチルヘキシル)セバケート、ジブチルフタレートとポリ(N-t-ブチルアクリルアミド))で使用してもよい。)

[0221]

本発明において用いられる高沸点有機溶媒の前記以外の化合物例及び/またはこれら高沸点有機溶媒の合成方法は、

例えば米国特許第 2,322,027 号、同第 2,533,514 号、同第 2,772,163 号、同第 2,835,579 号、同第 3,594,171 号、同第 3,676,137 号、同第 3,689,271 号、同第 3,700,454 号、同第 3,748,141 号、同第 3,764,336 号、同第 3,765,897 号、同第 3,912,515 号、同第 3,936,303 号、同第 4,004,928 号、同第 4,080,209 号、同第 4,127,413 号、同第 4,193,802 号、同第 4,207,393 号、同第 4,220,711 号、同第 4,239,851 号、同第 4,278,757 号、同第 4,353,979 号、同第 4,363,873 号、同第 4,430,421 号、同第 4,430,422 号、同第 4,464,464 号、同第 4,483,918 号、同第 4,540,657 号、同第 4,684,606 号、同第 4,728,599 号、同第 4,745,049 号、同第 4,935,321 号、同第 5,013,639 号、欧州特許第 276,319A 号、同第 286,253A 号、同第 289,820A 号、同第 309,158A 号、同第 309,159A 号、同第 309,160A 号、同第 509,311A 号、同第 510,576A 号、東独特許第 147,009 号、同第 157,147 号、同第 159,573 号、同第 225,240A 号、英国特許第 2,091,124A 号、特開昭 48-47335 号、同 50-26530 号、同 51-25133 号、同 51-26036 号、同 51-27921 号、同 51-27922 号、同 51-149028 号、同 52-46816 号、同 53-1520 号、同 53-1521 号、同 53-15127 号、同 53-146622 号、同 54-91325 号、同 54-106228 号、同 54-118246

biphenyl phosphoric acid) etc. In addition boiling point may jointly use organic solvent (for example ethylacetate, butyl acetate, ethyl propionate, methylethyl ketone, cyclohexanone, 2-ethoxyethyl acetate, dimethylformamide) of 30 deg C or greater approximately 160 deg C or less as auxiliary solvent. With weight ratio you can use high boiling point organic solvent at 0 - 2.0 times quantity and the preferably 0~1.0 time quantity vis-a-vis coupler. With alone using and it is possible to use these high boiling point organic solvent with themixed {for example tricresyl phosphate and dibutyl phthalate, trioctyl phosphate and di (2-ethylhexyl) sebacate, dibutyl phthalate and poly (N- t-butyl acrylamide)} of several kinds.)

[0221]

Regarding to this invention, as for synthetic method of these high boiling point organic solvent of compound example and/or other than description above of high boiling point organic solvent which is used,

for example U.S. Patent 2,322,027 number, same No. 2,533,514 number, same No. 2,772,163 number, same No. 2,835,579 number, same No. 3,594,171 number, same No. 3,676,137 number, same No. 3,689,271 number, same No. 3,700,454 number, same No. 3,748,141 number, same No. 3,764,336 number, same No. 3,765,897 number, same No. 3,912,515 number, same No. 3,936,303 number, same No. 4,004,928 number, same No. 4,080,209 number, same No. 4,127,413 number, same No. 4,193,802 number, same No. 4,207,393 number, same No. 4,220,711 number, same No. 4,239,851 number, same No. 4,278,757 number, same No. 4,353,979 number, same No. 4,363,873 number and same No. 4,430,421 number, same No. 4,430,422 number, same No. 4,464,464 number, same No. 4,483,918 number, same No. 4,540,657 number, same No. 4,684,606 number, same No. 4,728,599 number, same No. 4,745,049 number, same No. 4,935,321 number, same No. 5,013,639 number, European Patent 276, 31 9A number, same No. 286,253A number, same No. 289,820A number, same No. 309,158A number, same No. 309,159A number, same No. 309,160A number, same No. 509, 31 1A number, same No. 510,576A number, East Germany patent 14 th 7,009 number, same No. 157,147 number, same No. 159,573 number, same No. 225,240A number, English Patent No. 2,091,124A number and Japan Unexamined Patent Publication Showa 48-47335 number,

号、同 55-59464 号、同 56-64333 号、同 56-81836 号、同 59-204041 号、同 61-84641 号、同 62-118345 号、同 62-247364 号、同 63-167357 号、同 63-214744 号、同 63-301941 号、同 64-9452 号、同 64-9454 号、同 64-68745 号、特開平 1-101543 号、同 1-102454 号、同 2-792 号、同 2-4239 号、同 2-43541 号、同 4-29237 号、同 4-30165 号、同 4-232946 号、同 4-346338 号等に記載されている。

上記高沸点有機溶媒は、染料に対し、重量で 0.1~3 倍、好ましくは 0.5~1 倍で使用する。

【0222】

本発明で疎水性染料や高沸点有機溶媒やその他の添加剤が疎水性の場合、水性媒体中に乳化分散して用いられる。

乳化分散の際、乳化性の観点から場合によっては低沸点有機溶媒を用いることが出来る。

低沸点有機溶媒としては、常圧で沸点約 30 deg C 以上、150 deg C 以下の有機溶媒である。

例えばエステル類(例えばエチルアセテート、ブチルアセテート、エチルプロピオネート、 β -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート)、アルコール類(例えばイソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、セカンダリーブチルアルコール)、ケトン類(例えばメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン)、アミド類(例えばジメチルホルムアミド、*N*-メチルピロリドン)、エーテル類(例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン)等が好ましく用いられるが、これに限定されるものではない。

【0223】

乳化分散は、高沸点有機溶媒と場合によっては低沸点有機溶媒の混合溶媒に染料を溶かした油相を、水を主体とした水相中に分散し、油相の微小油滴を作るために行われる。

この際、水相、油相のいずれか又は両方に、後述する界面活性剤、湿潤剤、染料安定化剤、乳化安定剤、防腐剤、防黴剤等の添加剤を必要に応じて添加することが出来る。

Same 50 - 26530, same 51 - 25133, same 51 - 26036, same 51 - 27921, same 51 - 27922, same 51 - 149028, same 52 - 46816, same 53 - 1520, same 53 - 1521, same 53 - 15127, same 53 - 146622, same 54 - 91325, same 54 - 106228, same 54 - 118246, same 55 - 59464, Same 56 - 64333, same 56 - 81836, same 59 - 204041, same 61 - 84641, same 62 - 118345, same 62 - 247364, same 63 - 167357, same 63 - 214744, same 63 - 301941, same 64 - 9452, same 64 - 9454, same 64 - 68745, Japan Unexamined Patent Publication Hei 1- 101543 number, same 1 - 102454, same 2 - 792, same 2 - 4239, Same 2 - 43541, same 4 - 29237, same 4 - 30165, same 4 - 232946, same in 4 - 346338 etc it is stated.

With weight you use above-mentioned high boiling point organic solvent, with 0.1 - 3 times, preferably 0.5~1 times vis-a-vis dye.

[0222]

With this invention hydrophobic dye and high boiling point organic solvent and other additive in case of hydrophobic, emulsification doing in aqueous medium, it is used.

Case of emulsification, from viewpoint of emulsifiability when depending, it uses low boiling point organic solvent, it is possible.

As low boiling point organic solvent, it is a organic solvent below boiling point approximately 30 deg C or greater, 150 deg C with ambient pressure.

for example esters (for example ethyl acetate, butyl acetate, ethyl propionate, β -ethoxyethyl acetate, methyl cellosolve acetate), alcohols (for example isopropyl alcohol, *n*-butyl alcohol, *sec*-butyl alcohol), ketones (for example methyl isobutyl ketone, methylethyl ketone, cyclohexanone), amides (for example dimethylformamide, *N*-methyl pyrrolidone), it can use the ethers (for example tetrahydrofuran, dioxane) etc desirably, but it is not something which is limited in this.

[0223]

high boiling point organic solvent and when depending, oil phase which melted dye in the mixed solvent of low boiling point organic solvent, it disperses emulsification, in aqueous phase which designates water as main component, it is done in order to make the very little oil drop of oil phase.

In this case, to any or both of aqueous phase, oil phase, boundary surfactant, humectant, dye stabilizer, emulsification stability medicine which it mentions later, according to need adds antiseptic, antifungal agent or other additive is possible.

乳化法としては水相中に油相を添加する方法が一般的であるが、油相中に水相を滴下して行く、いわゆる転相乳化法も好ましく用いることができる。

【0224】

本発明の乳化分散する際には、種々の界面活性剤を用いることができる。

例えば脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。

また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤である SURFYNOLS(AirProducts&Chemicals 社)も好ましく用いられる。

また、N,N-ジメチル-N-アルキルアミノオキシドのようなアミノオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。

更に、特開昭 59-157,636 号の第(37)〜(38)頁、リサーチ・ディスクロージャー No.308119(1989 年)、特願 2001-11821 号、同 2001-11822 号、同 20001-80690 号、同 2001-80659 号記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

【0225】

また、乳化直後の安定化を図る目的で、上記界面活性剤と併用して水溶性ポリマーを添加することも出来る。

水溶性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこれらの共重合体が好ましく用いられる。

また多糖類、カゼイン、ゼラチン等の天然水溶性ポリマーを用いるのも好ましい。

さらに染料分散物の安定化のためには実質的に水性媒体中に溶解しないアクリル酸エステル

method which adds oil phase in aqueous phase as emulsification method is general, but aqueous phase is dripped in oil phase, it uses also so-called phase transfer emulsification method desirably, it is possible.

[0224]

When emulsification of this invention doing, various boundary surfactant can be used.

for example aliphatic acid salt, alkyl sulfuric acid ester salt, alkylbenzene sulfonate, alkyl naphthalene sulfonate, dialkyl sulfonic succinic acid salt, alkyl phosphoric acid ester salt, naphthalene sulfonic acid formalin condensate, polyoxyethylene alkyl sulfuric acid ester salt or other anionic surfactant and polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene alkyl allyl ether, polyoxyethylene fatty acid ester, sorbitan fatty acid ester, polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, polyoxyethylene alkyl amine, glycerin fatty acid ester, oxyethylene group oxypropylene block copolymer or other nonionic surfactant are desirable.

In addition, also SURFYNOLS (Air Products & Chemicals corporation) which is an acetylene polyoxyethylene oxide boundary surfactant is desirably used.

In addition, also amphoteric surfactant etc of amine oxide type like N, N- dimethyl-N- alkyl amine oxide is desirable.

Furthermore, you use also those which you list Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-157,636 number (37) -(38) page, Research Disclosure No.308119 (1989), Japan Patent Application 2001-11821 number, same 2,001-11822, same 20,001-80690, same as boundary surfactant which is stated in 2,001-80659 it is possible.

[0225]

In addition, with objective which assures stabilization immediately after emulsifying, jointly using with above-mentioned boundary surfactant, it is possible also to add water soluble polymer.

As water soluble polymer, it can use polyvinyl alcohol, polyvinyl pyrrolidone, polyethylene oxide, polyacrylic acid, polyacrylamide and these copolymer desirably.

In addition also it is desirable to use polysaccharide, casein, gelatin or other natural water soluble polymer.

Furthermore for being stabilized dye dispersion it jointly uses also the poly vinyl and polyurethane, polyester,

類、メタクリル酸エステル類、ビニルエステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、オレフィン類、スチレン類、ビニルエーテル類、アクリロニトリル類の重合により得られるポリビニルやポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネート等も併用することが出来る。

これらのポリマーは $-SO^2-$ 、 $-COO^-$ を含有していることが好ましい。

これらの実質的に水性媒体中に溶解しないポリマーを併用する場合、高沸点有機溶媒の 20 質量%以下用いられることが好ましく、10 質量%以下で用いられることがより好ましい。

【0226】

乳化分散により疎水性染料を分散させて水性インクとする場合、特に重要なのはその粒子サイズコントロールである。

インクジェットにより画像を形成した際の、色純度や濃度を高めるには平均粒子サイズを小さくする事が必須である。

体積平均粒子サイズで好ましくは 5nm 以上 100nm 以下である。

また、粗大粒子の存在も印刷性能に非常に大きな役割を示すことが明らかになった。

即ち、粗大粒子がヘッドのノズルを詰まらせる、あるいは詰まらないまでも汚れを形成することによってインクの不吐出や吐出のヨレを生じ、印刷性能に重大な影響を与えることが分かった。

これを防止するためには、インクにした時にインク 1 μ l 中で 5 μ m 以上の粒子を 10 個以下、1 μ m 以上の粒子を 1000 個以下に抑える事が重要である。

これらの粗大粒子を除去する方法としては、公知の遠心分離法、精密濾過法等を用いることが出来る。

これらの分離手段は乳化分散直後に行っても良いし、乳化分散物に湿潤剤や界面活性剤等の各種添加剤を加えた後、インクカートリッジに充填する直前でも良い。

平均粒子サイズを小さくし、且つ粗大粒子を無くす有効な手段として、機械的な乳化装置を用いることが出来る。

【0227】

乳化装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、コロイドミル

polyamide, polyurea, polycarbonate etc which are acquired by polymerization of acrylic acid ester, methacrylic acid ester and vinyl esters, acrylamides, methacrylamides, olefins, styrene, vinyl ethers, acrylonitrile which are not melted substantially in aqueous medium it is possible.

These polymer contain $-SO^2-$ 、 $-COO^-$, it is desirable.

When polymer which these do not melt substantially in aqueous medium is jointly used, 20 mass % or less of high boiling point organic solvent it is used, it is desirable, it is used with 10 mass % or less, it is more desirable.

【0226】

Dispersing hydrophobic dye due to emulsification, when it makes aqueous ink, the fact that especially it is important is particle size control.

Case where image was formed with inkjet, to raise color purity and concentration, it is necessary to make average particle size small.

It is a preferably 5 nm or greater 100 nm or less at volume average particle size.

In addition, role whose also existence of coarse particle is very large to printing performance is shown, it became clear.

Namely, coarse particle plugs nozzle of head, until, or it is not plugged, no discharge of ink and kink of discharge are caused, soiling is formed due to, serious effect is produced on printing performance, understood.

In order to prevent this, when making ink, particle of 5 μ m or greater it is important in ink 1 μ l to hold down particle of 10 or less, 1 μ m or greater to 1000 or less.

centrifugal separation method, precision filtration method etc of public knowledge is used as method which removes these coarse particle, it is possible.

It is good doing these separation means immediately after emulsification and, after adding humectant and boundary surfactant or other various additives to emulsion, immediately before being filled in ink cartridge even, it is good.

average particle size is made small, mechanical emulsifier is used as effective means which at the same time loses coarse particle, it is possible.

【0227】

As emulsifier, equipment of public knowledge such as simple stirrer and impeller agitation system, inline agitation

等のミル方式、超音波方式など公知の装置を用いることが出来るが、高圧ホモジナイザーの使用は特に好ましいものである。

高圧ホモジナイザーは、US-4533254号、特開平6-47264号等に詳細な機構が記載されているが、市販の装置としては、ゴーリンホモジナイザー(A.P.V GAULIN INC.)、マイクロフルイダイザー(MICROFLUIDEX INC.)、アルティマイザー(株式会社スギノマシン)等がある。

また、近年になってUS-5720551号に記載されているような、超高圧ジェット流内で微粒子化する機構を備えた高圧ホモジナイザーは本発明の乳化分散に特に有効である。

この超高圧ジェット流を用いた乳化装置の例として、DeBEE2000(BEE INTERNATIONAL LTD.)があげられる。

【0228】

高圧乳化分散装置で乳化する際の圧力は500bar以上であり、好ましくは600bar以上、更に好ましくは1800bar以上である。

例えば、攪拌乳化機で乳化した後、高圧ホモジナイザーを通す等の方法で2種以上の乳化装置を併用するのは特に好ましい方法である。

また、一度これらの乳化装置で乳化分散した後、湿潤剤や界面活性剤等の添加剤を添加した後、カートリッジにインクを充填する間に再度高圧ホモジナイザーを通過させる方法も好ましい方法である。

高沸点有機溶媒に加えて低沸点有機溶媒を含む場合、乳化物の安定性及び安全衛生上の観点から低沸点溶媒を除去するのが好ましい。

低沸点溶媒を除去する方法は溶媒の種類に応じて各種の公知の方法を用いることが出来る。

即ち、蒸発法、真空蒸発法、限外濾過法等である。

この低沸点有機溶剤の除去工程は乳化直後、出来るだけ速やかに行うのが好ましい。

【0229】

本発明において用いることが出来る水溶性有機溶剤の例には、アルコール(例、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、

system, colloid mill or other mill system, ultrasound system is used, it is possible, but use of the high pressure homogenizer especially is desirable ones.

As for high pressure homogenizer, detailed mechanism is stated in U.S. Patent-4533254 number and the Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-47264 number etc, but Gaulin homogenizer (A.P.V GAULIN INC.), Microfluidizer (MICROFLUIDEX INC.), there is a lot of them (KK Sugino machine) etc as commercial equipment.

In addition, being recent years, it seems that is stated in U.S. Patent-5720551 number, high pressure homogenizer which has mechanism which making fine particles is done especially is effective to emulsification of this invention inside ultrahigh pressure jet stream.

It can increase DeBEE2000 (BEE international LTD.) as example of emulsifier which uses this ultrahigh pressure jet stream.

【0228】

When emulsifying with high pressure emulsification device, pressure with 500 bar or more, above preferably 600 bar, furthermore is above preferably 1800 bar.

After emulsifying with for example agitation emulsifier, fact that the emulsifier of 2 kinds or more is jointly used with or other method which passes through high pressure homogenizer is especially preferred method.

In addition, with these emulsifier of one time emulsification after doing, after adding humectant and boundary surfactant or other additive, ink while being filled, also method which for second time passes high pressure homogenizer is preferred method in cartridge.

When low boiling point organic solvent is included in addition to high boiling point organic solvent, stability of the emulsion and removing low boiling solvent from viewpoint on safety and hygiene are desirable.

method which removes low boiling solvent uses various known method according to the types of solvent, it is possible.

Namely, it is a evaporation method, vacuum evaporation method, ultrafiltration method etc.

removal process of this low boiling point organic solvent immediately after emulsifying, doing as rapidly as possible is desirable.

【0229】

Regarding to this invention, alcohol (Example and methanol, ethanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, s-butanol, t-butanol, pentanol, hexanol, cyclohexanol,

ール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール)、多価アルコール類(例、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール)、グリコール誘導体(例、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル)、アミン(例、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ポリエチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン)およびその他の極性溶媒(例、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジン、アセトニトリル、アセトン)が含まれる。

尚、前記水混和性有機溶剤は、二種類以上を併用してもよい。

[0230]

本発明で得られた着色微粒子分散液をインクジェット記録用インクとして用いる場合には、インクの噴射口での乾燥による目詰まりを防止するための乾燥防止剤、インクを紙により良く浸透させるための浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、分散剤、分散安定剤、防黴剤、防錆剤、pH調整剤、消泡剤、キレート剤等の添加剤を適宜選択して適量使用することができる。

[0231]

本発明に使用される乾燥防止剤としては水より

benzyl alcohol), polyhydric alcohol (Example, ethyleneglycol, diethylene glycol, triethylene glycol and polyethylene glycol, propylene glycol, dipropylene glycol, polypropylene glycol, butylene glycol, hexanediol, pentanediol, glycerine, hexanetriol, thiodiglycol), glycol derivative (Example, ethylene glycol monomethyl ether, ethyleneglycol monoethyl ether, ethyleneglycol mono butyl ether, diethylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol mono butyl ether, propylene glycol monomethyl ether, propylene glycol mono butyl ether, dipropylene glycol monomethyl ether, triethylene glycol monomethyl ether, ethyleneglycol diacetate, ethylene glycol monomethyl ether acetate, triethylene glycol monomethylether, triethylene glycol monoethyl ether, ethyleneglycol mono phenyl ether), the amine (Example, ethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, N-methyl diethanolamine, N-ethyl diethanolamine, morpholine, N-ethyl morpholine, ethylenediamine, diethylenetriamine, triethylene tetramine, polyethylene imine, tetramethyl propylene diamine) and other polar solvent (Example and formamide, N, N-dimethylformamide, N, N-dimethylacetamide, dimethyl sulfoxide, sulfolane, 2- pyrrolidone, N- methyl -2- pyrrolidone, N- vinyl -2- pyrrolidone, 2- oxazolidone, 1, 3- dimethyl -2- imidazolidinone, acetonitrile, acetone) are included in example of the water soluble organic solvent which it uses and is possible.

Furthermore aforementioned water-miscible organic solvent may jointly use two kinds or more.

[0230]

When colored microparticle dispersed liquid which is acquired with this invention it uses, as inkjet recording ink permeation promotion medicine, ultraviolet absorber, antioxidant, viscosity adjusting medicine and the surface tension regulator, dispersant, dispersion stabilizer, antifungal agent, rust inhibitor, pH adjustment medicine in order to permeate well drying prevention medicine in order to prevent clogging with dry virtue with injection port of ink, the ink due to paper, selecting foam inhibitor, chelator or other additive appropriately, suitable amount you can use.

[0231]

water soluble organic solvent where vapor pressure is lower

蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。

具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、ジエチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、トリエチレングリコールモノエチル(又はブチル)エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。

これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。

また上記の乾燥防止剤は単独で用いても良いし2種以上併用しても良い。

これらの乾燥防止剤はインク中に 10~50 質量%含有することが好ましい。

【0232】

本発明に使用される浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。

これらはインク中に 10~30 重量%含有すれば充分な効果があり、印字の滲み、紙抜け(プリントスルー)を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

【0233】

本発明で画像の保存性を向上させるために使用される紫外線吸収剤としては特開昭 58-185677 号公報、同 61-190537 号公報、特開平 2-782 号公報、同 5-197075 号公報、同 9-34057 号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭 46-2784 号公報、特開平 5-194483 号公報、米国特許第 3214463 号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭 48-30492 号公報、同 56-21141 号公報、特開平 10-88106 号公報等に記載された桂皮酸系化合

than water as drying prevention medicine which is used for this invention is desirable.

lower alkyl ethers, 2- pyrrolidone, N- methyl -2- pyrrolidone, 1, 3- dimethyl -2- imidazolidinone, N- ethyl morpholine or other heterocycle of polyhydric alcohol, ethyleneglycol mono methyl (Or ethyl) ether, diethylene glycol mono methyl (Or ethyl) ether, triethylene glycol mono ethyl (Or butyl) ether or other polyhydric alcohol which is represented in ethyleneglycol, propylene glycol, diethylene glycol, polyethylene glycol, thiodiglycol, dithio G glycol and 2- methyl-1, 3- propanediol, 1,2,6-hexanetriol, acetylene glycol derivative, glycerine, trimethylolpropane etc as concrete example, you can list sulfolane, dimethyl sulfoxide, 3- sulfolene or other sulfur containing compound, diacetone alcohol, diethanolamine or other polyfunctional compound, urea derivative.

glycerine, diethylene glycol or other polyhydric alcohol among these is more desirable.

In addition it is good using above-mentioned drying prevention medicine with alone and 2 kinds or more it is good jointly using.

These drying prevention medicines 10 - 50 mass% contain in ink are desirable.

【0232】

ethanol, isopropanol, butanol, di (tri) ethyleneglycol mono butyl ether, 1, 2- hexanediol or other alcohols and sodium lauryl sulfate, sodium oleate and nonionic surfactant etc can be used as the permeation promotion medicine which is used for this invention.

If these 10 - 30 weight% contain in ink, there is a satisfactory effect, it is desirable to use in range of addition quantity which does not cause the oozing, paper coming out (Printing slew) of printing.

【0233】

cinnamic acid compound, Japan Unexamined Patent Publication Hei 4- 298503 disclosure, same 8 - 53427 disclosure, same 8 - 239368 disclosure, which are stated in benzophenone type compound, Japan Examined Patent Publication Sho 48-30492 disclosure, same 56 - 21141 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-88106 disclosure etc which are stated in the benzotriazole type compound, Japan Unexamined Patent Publication Showa 46-2784 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-194483 disclosure, U.S. Patent 3214463

物、特開平 4-298503 号公報、同 8-53427 号公報、同 8-239368 号公報、同 10-182621 号公報、特表平 8-501291 号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャー No.24239 号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

【0234】

本発明で画像の保存性を向上させるために使用される酸化防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。

有機の褪色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコシアニリン類、複素環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。

より具体的にはリサーチディスクロージャー No.17643 の VII の I ないし J 項、同 No.15162、同 No.18716 の 650 頁左欄、同 No.36544 の 527 頁、同 No.307105 の 872 頁、同 No.15162 に引用された特許に記載された化合物や特開昭 62-215272 号公報の 127 頁~137 頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

【0235】

本発明に使用される防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。

これらはインク中に 0.02~5.00 重量%使用するのが好ましい。

尚、これらの詳細については「防菌防黴辞典」(日本防菌防黴学会辞典編集委員会編)等に記載されている。

又、防錆剤としては例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、4 硝酸ペ

number etc which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-185677 disclosure, same 61 - 190537 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 2- 782 disclosure, same 5 - 197075 disclosure, same 9 - 34057 disclosure etc storage property of image as ultraviolet absorber which is used in order to improve with this invention same 10- 182621 compound and stilbene system which are stated in triazine type compound, Research Disclosure No.24239 number which is stated in disclosure, Japanese Publication of International Patent Application 8-501291 disclosure etc, absorbing ultraviolet light which is represented in benzoxazole compound, you can use also compound, so-called fluorescent whitener which gives out fluorescence.

【0234】

fade prevention medicine of various organic type and metal complex type can be used in order to improve with storage property of image as acidification-preventing agent that can be used with this invention.

There are hydroquinone, alkoxy phenols, di alkoxy phenols, phenols, anilines, amines, indane, chroman and alkoxy anilines, heterocycle etc as fade prevention medicine of organic, there is a nickel complex, zinc complex etc as metal complex.

More concretely I or J section of VII of the Research Disclosure No.17643, General Formula of representative compound which is stated in 127 page~137 page of the compound and Japan Unexamined Patent Publication Showa 62- 215272 disclosure which in patent which quotation is done are stated and compound which is included in compound example can be used for 872 page, same No.15162 of 527 page, same No.307105 of 650 page left column, same No.36544 of same No.15162, same No.18716.

【0235】

You can list sodium dehydroacetate, sodium benzoate, sodium pyridine thione -1- oxide, p- hydroxybenzoic acid ethyl ester, 1, 2- benzisothiazoline-3- on and its salt etc as antifungal agent which is used for this invention.

These 0.02 - 5.00 weight% using are desirable in ink.

Furthermore it is stated in "mold repellancy antimildew dictionary" (Japan mold repellancy antimildew association dictionary compilation committee compilation) etc these concerning details.

You can list to for example bisulfite, sodium thiosulfate, thioglycolic acid ammonium, diisopropyl ammonium nitrite, 4 nitric acid pentaerythritol, dicyclo ammonium

ンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト、ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

これらはインク中の 0.02~5.00 質量%使用するのが好ましい。

【0236】

本発明に使用される pH 調整剤は、pH 調節、分散安定性付与などの点で好適に使用する事ができ、pH4.5~10.0 となるように添加するのが好ましく、pH6~10.0 となるよう添加するのがより好ましい。

pH 調整剤としては、塩基性のものとして有機塩基、無機アルカリ等が、酸性のものとして有機酸、無機酸等が挙げられる。

前記有機塩基としてはトリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミンなどが挙げられる。

前記無機アルカリとしては、アルカリ金属の水酸化物(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウムなど)、炭酸塩(例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなど)、アンモニアなどが挙げられる。

また、前記有機酸としては酢酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸、アルキルスルホン酸などが挙げられる。

前記無機酸としては、塩酸、硫酸、リン酸などが挙げられる。

【0237】

本発明に使用される表面張力調整剤としてはノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。

例えばアニオン系界面活性剤としては脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等を挙げることが出来、ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等を挙げることが出来る。

nitrite、benzotriazole etc which creaks as also, rust inhibitor.

These 0.02 - 5.00 mass% in ink using are desirable.

[0236]

As for pH adjustment medicine being used for this invention, it can use for ideal in pH adjustment, dispersion stability grant or other point, in order to become pH 4.5~10.0, it is desirable to add, in order to become pH 6~10.0, it is more desirable to add.

As those of acidic as pH adjustment medicine, as those of basic the organic acid, inorganic acid etc you can list organic base, inorganic alkali etc.

You can list triethanolamine, diethanolamine, N- methyl diethanolamine, dimethyl ethanolamine etc as aforementioned organic base.

As aforementioned inorganic alkali, hydroxide of alkali metal (for example sodium hydroxide, lithium hydroxide, potassium hydroxide etc), carbonate (for example sodium carbonate, sodium hydrogen carbonate etc), you can list ammonia etc.

In addition, you can list acetic acid, propanoic acid, trifluoroacetic acid, alkyl sulfonic acid etc as aforementioned organic acid.

As aforementioned inorganic acid, you can list hydrochloric acid, sulfuric acid, phosphoric acid etc.

[0237]

You can list nonion, cation or anionic surfactant as surface tension regulator which is used for the this invention.

aliphatic acid salt, alkyl sulfuric acid ester salt, alkylbenzene sulfonate, alkyl naphthalene sulfonate, dialkyl sulfonic succinic acid salt and the alkyl phosphoric acid ester salt, naphthalene sulfonic acid formalin condensate, polyoxyethylene alkyl sulfuric acid ester salt etc are listed as for example anionic surfactant it is possible, it can list polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene alkyl allyl ether, polyoxyethylene fatty acid ester, sorbitan fatty acid ester, polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, polyoxyethylene alkyl amine, glycerin fatty acid ester, oxyethylene group oxypropylene block copolymer etc as nonionic surfactant.

アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤である SURFYNOLS(AirProducts&Chemicals 社)も好ましく用いられる。

また、N,N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。

更に、特開昭 59-157,636 号の第(37)~(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo.308119(1989 年)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

【0238】

本発明のインクの表面張力はこれらを使用してあるいは使用しないで 20~60mN/m^a s が好ましい。

さらに 25~45mN/m が好ましい。

本発明のインクの粘度は 30mPa^a s 以下が好ましい。

更に 20mPa^a s 以下に調整することがより好ましい。

【0239】

さらに本発明において、ポリマー微粒子分散物を用いることもできる。

これらの詳細については特願 2001-63780 号に記載されている。

本発明では分散剤、分散安定剤として上述のカチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、消泡剤としてフッ素系、シリコン系化合物や EDTA に代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0240】

本発明のインクはインクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式(圧力パルス方式)、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット(バブルジェット(登録商標))方式等に用いられる。

インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透

Also SURFYNOLS (Air Products & Chemicals corporation) which is an acetylene polyoxyethylene oxide boundary surfactant is desirably used.

In addition, also amphoteric surfactant etc of amine oxide type like N, N- dimethyl-N- alkyl amine oxide is desirable.

Furthermore, you use also those which you list Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-157,636 number (37) -as boundary surfactant which is stated in (38) page, Research Disclosure No.308119 (1989) it is possible .

【0238】

As for surface tension of ink of this invention using these, or without using, 20 - 60 mN/m a^a s are desirable.

Furthermore 25 - 45 mN/m are desirable.

viscosity of ink of this invention 30 mPa^as or less is desirable.

Furthermore adjusts 20 mPa^as or less is more desirable.

【0239】

Furthermore regarding to this invention, it is possible also to use the polymer fine particle dispersion.

It is stated in Japan Patent Application 2001- 63780 number these concerning details.

As dispersant, dispersion stabilizer also fluorine type, silicone compound and are represented by chelator etc according to need can use for EDTA with this invention as various boundary surfactant, foam inhibitor of above-mentioned cation, anion, nonionic type.

【0240】

As for ink of this invention as for restriction it is not in the recording method of inkjet, making use of system for example electrostatically induced attraction of public knowledge ink the drop-on-demand type which utilizes vibration pressure of electric charge control system, piezo element which discharges (pressure pulse type), the electric signal into audio beam it changes to ink irradiates ink heating audio ink jet type, and ink which discharge making use of pressure of radiation, it forms gas bubble, It is used for thermal inkjet (bubble jet (registered trademark)) system etc which utilizes pressure which it occurs.

ink where concentration which is named photo ink is low system, which large number injection with small volume system which uses ink of system and colorless and transparent which improve image quality is done making use of ink of

明のインクを用いる方式が含まれる。

【0241】

本発明に好適に用いることができるインクジェット記録方法、インクカートリッジについては、公知のものを用いることができる。

具体的には、特開 2000-198958 号公報等に記載されている。

【0242】

本発明のインクセット及びインクカートリッジは公知の被記録材、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平 8-169172 号公報、同 8-27693 号公報、同 2-276670 号公報、同 7-276789 号公報、同 9-323475 号公報、同 62-238783 号公報、同 10-153989 号公報、同 10-217473 号公報、同 10-235995 号公報、同 10-337947 号公報、同 10-217597 号公報、同 10-337947 号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等に画像を形成するのに用いることができる。

【0243】

以下に本発明のインクを用いてインクジェットプリントをするのに用いられる記録紙及び記録フィルムについて説明する。

記録紙及び記録フィルムおける支持体は LBKP、NBKP 等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP 等の機械パルプ、DIP 等の古紙パルプ等をからなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。

これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシート of the いずれであってもよく、支持体の厚み 10~250 μ m、坪量は 10~250 g/m² が望ましい。

支持体には、そのままインク受容層及びバックコート層を設けてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けてもよい。

さらに支持体には、マシンカレンダー、TG カレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。

plural where concentration differs substantially in the same hue is included in ink jet recording .

【0241】

Those of public knowledge can be used concerning inkjet recording method, ink cartridge which can be used for ideal in this invention.

Concretely, it is stated in Japan Unexamined Patent Publication 2000-198958 disclosure etc.

【0242】

As for ink set and ink cartridge of this invention recording material, namely general/universal paper passing, resin coated paper, for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 8-169172 disclosure, same 8 - 27693 disclosure, same 2 - 276670 disclosure, same 7 - 276789 disclosure, same 9 - 323475 disclosure, same 62 - 238783 disclosure, same 10 - 153989 disclosure, same 10 - 217473 disclosure, same 10 - 235995 disclosure, same 10 - 337947 disclosure, same 10 - 217597 disclosure, of public knowledge same 10 - 337947 You can use also inkjet specialty paper, film, electrophotograph which is stated in disclosure etc in order to form image in paper, cloth, glass, metal, ceramic etc.

【0243】

Below you explain concerning recording paper and recording film which are used in order to do ink jet printing making use of ink of this invention.

recording paper and recording film those etc where support which can be put the LBKP, NBKP or other chemical pulp, GP, PGW, RMPa, TMP, CTMP, CMP, CGP or other mechanical pulp, DIP or other old paper pulp etc consists of, mixes pigment, binder, size agent, fixing agent, cation agent, paper strength agent or other additive of according to need conventional public knowledge, is produced with fourdrinier paper machine, cylindrical screen paper machine or other various equipment are usable.

It is good to other than these support with whichever of synthetic paper, plastic film sheets, thickness 10~250 μ m, weight of support 10 - 250 g/m² is desirable.

That way it is possible to support, to provide ink-receiving layer and the back coat layer and, after providing size press and anchor coating with such as starch, polyvinyl alcohol, it is possible to provide ink-receiving layer and back coat layer.

Furthermore it is possible to support, to do planarization with the machine calendering, TG calendering, software calendering or other calendering equipment.

本発明では支持体としては、両面をポリオレフィン(例、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテンおよびそれらのコポリマー)でラミネートした紙およびプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。

ポリオレフィン中に、白色顔料(例、酸化チタン、酸化亜鉛)または色味付け染料や顔料(例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム)を添加することが好ましい。

【0244】

支持体上に設けられるインキ受容層には、顔料や水性バインダーが含有される。

顔料としては、白色顔料がよく、白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレイ、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

インキ受容層に含有される白色顔料としては、多孔性無機顔料がよく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。

合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。

これらの顔料は2種以上を併用しても良い。

【0245】

インキ受容層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。

これらの水性バインダーは単独または2種以上併用して用いることができる。

本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インキ受容層の耐剥離性の点で好適である。

With this invention it can use paper and plastic film which laminate the both surfaces with polyolefin (Example, polyethylene, polystyrene, polyethylene terephthalate, polybutene and those copolymer) as support, more desirably.

In polyolefin, white pigment (Example and titanium dioxide, zinc oxide) or color sense attaching dye or pigment (Example and cobalt blue, ultramarine blue, neodymium oxide) is added is desirable.

【0244】

pigment and aqueous binder are contained in ink receiving layer which is provided on support.

As pigment, white pigment is good, calcium carbonate, kaolin, talc, clay, silicon, alga earth, can list synthetic amorphous silica, silicon acid aluminum, silicon acid magnesium, silicon acid calcium, aluminum hydroxide, alumina, lithopone, zeolite, barium sulfate, calcium sulfate, titanium dioxide, zinc sulfide, zinc carbonate or other inorganic white pigment and styrenic pigment, acrylic pigment, urea resin, melamine resin or other organic pigment etc as white pigment.

porous inorganic pigment is good as white pigment which is contained in the ink-receiving layer, synthetic amorphous silica etc whose especially pore area is large is ideal.

synthetic amorphous silica in each case of hydrated silicic acid which is acquired with anhydrous silicic acid and wet type production method which are acquired with dry type production method is usable, but uses especially hydrated silicic acid is desirable.

These pigment are good jointly using 2 kinds or more.

【0245】

polyvinyl alcohol, silanol modified polyvinyl alcohol, starch, cationic starch, casein, gelatin, carboxymethyl cellulose, you can list hydroxyethyl cellulose, polyvinyl pyrrolidone, polyalkylene oxide and polyalkylene oxide derivative or other water soluble polymer, styrene butadiene latex, acrylic emulsion or other water dispersible polymer etc as aqueous binder which is contained in ink-receiving layer.

one or two kinds or more jointly using, you can use these aqueous binder.

Regarding to this invention, even among these it is ideal in point of peel resistance of adhesiveness, ink-receiving layer especially polyvinyl alcohol, silanol modified polyvinyl alcohol for pigment.

【0246】

インク受容層は、顔料及び水性結着剤の他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、硬膜剤その他の添加剤を含有することができる。

インク受容層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。

そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。

ポリマー媒染剤については、特開昭 48-28325 号、同 54-74430 号、同 54-124726 号、同 55-22766 号、同 55-142339 号、同 60-23850 号、同 60-23851 号、同 60-23852 号、同 60-23853 号、同 60-57836 号、同 60-60643 号、同 60-118834 号、同 60-122940 号、同 60-122941 号、同 60-122942 号、同 60-235134 号、特開平 1-161236 号の各公報、米国特許 2484430 号、同 2548564 号、同 3148061 号、同 3309690 号、同 4115124 号、同 4124386 号、同 4193800 号、同 4273853 号、同 4282305 号、同 4450224 号の各明細書に記載がある。

特開平 1-161236 号公報の 212~215 頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。

同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0247】

耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。

このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンジイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが好適である。

これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して 1~15 質量%が好ましく、特に 3~10 質量%であることが好ましい。

【0248】

耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が

【0246】

mordant dye, waterproofing agent, light resistance improvement medicine, boundary to contain surfactant, film hardener other additive it is possible ink-receiving layer, to other than pigment and aqueous binder.

mordant dye which is added in ink-receiving layer is done immobilization, it is desirable.

For that, it can use polymer mordant dye desirably.

Concerning polymer mordant dye, Japan Unexamined Patent Publication Showa 48-28325 number, same 54 - 74430, same 54 - 124726, same 55 - 22766, same 55 - 142339, same 60 - 23850, same 60 - 23851, same 60 - 23852, same 60 - 23853, same 60 - 57836, same 60 - 60643, same 60 - 118834, same 60 - 122940, same 60 - 122941, same 60 - 122942, Same 60 - 235134, each disclosure, U.S. Patent 2484430 number of Japan Unexamined Patent Publication Hei 1- 161236 number, same thereis statement of 2548564 and same of 3,148,061, same of 3309690, same of 4115124, same of 4124386, same of 4193800, same of 4273853, same in each specification of 4282305, same 4450224.

image-receiving material which contains polymer mordant dye which is stated in 212 - 215 page of Japan Unexamined Patent Publication Hei 1- 161236 disclosure especially is desirable.

When polymer mordant dye which is stated in same disclosure is used, image of image quality which is superior is acquired, at same time light resistance of image is improved.

【0247】

As for waterproofing agent, being effective to making water resistant of image, the especially cation resin is desirable as these waterproofing agent.

As this kind of cation resin, you can list polyamide polyamine epichlorohydrin, polyethylene imine, polyamine sulfone, dimethyl diallyl ammonium chloride polymer, cation polyacrylamide, colloidal silica etc, especially polyamide polyamine epichlorohydrin is ideal in these cation resin.

As for content of these cation resin, 1 - 15 mass% are desirable vis-a-vis total solid component of ink-receiving layer, they are especially 3 - 10 mass%, are desirable.

【0248】

As light resistance improvement medicine, zinc sulfate, zinc oxide, hindered amine type antioxidant, you can list benzophenone type and ultraviolet absorber etc of

挙げられる。

これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。

界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。

界面活性剤については、特開昭 62-173463 号、同 62-183457 号の各公報に記載がある。

界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。

有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。

有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物(例、フッ素油)および固体状フッ素化合物樹脂(例、四フッ化エチレン樹脂)が含まれる。

有機フルオロ化合物については、特公昭 57-9053 号(第 8~17 欄)、特開昭 61-20994 号、同 62-135826 号の各公報に記載がある。

硬膜剤としては特開平 1-161236 号公報の 222 頁に記載されている材料等を用いることが出来る。

その他のインク受容層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH 調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。

なお、インク受容層は 1 層でも 2 層でもよい。

【0249】

記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性結着剤、その他の成分が挙げられる。

バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックビ

benzotriazole type.

Especially zinc sulfate is ideal among these.

Boundary surfactant functions as coating aid, release improvement medicine, lubrication medicine or antistatic agent.

Concerning boundary surfactant, Japan Unexamined Patent Publication Showa 62-173463 number, same there is statement in each disclosure 62-183457.

In place of boundary surfactant making use of organofluorine compound it is good.

organofluorine compound is hydrophobicity, it is desirable.

fluorine-based surfactant, oil fluorine type compound (Example and fluorine oil) and solid state fluorine compound resin (Example and tetrafluoroethylene resin) is included in example of organofluorine compound.

Concerning organofluorine compound, Japan Examined Patent Publication Sho 57-9053 number (8th~17 columns), Japan Unexamined Patent Publication Showa 61-20994 number, same there is statement in each disclosure 62-135826.

material etc which is stated in 222 page of Japan Unexamined Patent Publication Hei 1-161236 disclosure as film hardener is used, it is possible.

You can list pigment dispersing agent, thickener, foam inhibitor, dye, fluorescent whitener, antiseptic, pH adjustment medicine and matte agent, film hardener etc as additive which is added to other ink-receiving layer.

Furthermore, ink-receiving layer with 1 layer and is good with 2 layers.

【0249】

It is possible also in recording paper, and recording film white pigment, it can list to this layer to provide back coat layer, aqueous binder, other component as addition possible component.

You can list for example light calcium carbonate, heavy calcium carbonate, kaolin, talc, calcium sulfate, barium sulfate, titanium dioxide, zinc oxide, zinc sulfide, zinc carbonate, satin white, silicon acid aluminum, diatomaceous earth, silicon acid calcium, silicon acid magnesium, synthetic amorphous silica, colloidal silica, colloidal alumina, coagulated boehmite, aluminum hydroxide, alumina, lithopone, zeolite, hydrated halloysite, magnesium carbonate, magnesium hydroxide or other white inorganic pigment, styrenic plastic pigment, acrylic plastic pigment, polyethylene, microcapsule, urea

グメント、アクリル系プラスチックpigment、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

[0250]

バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。

バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

[0251]

インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層(バック層を含む)には、ポリマーラテックスを添加してもよい。

ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。

ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-136648号、同62-110066号の各公報に記載がある。

ガラス転移温度が低い(40 deg C 以下の)ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。

また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバック層に添加しても、カールを防止できる。

[0252]

本発明のインクセット又はインクカートリッジを用いて上記記録紙又は記録フィルムに形成された画像は、堅牢性が高く、非常に優れたインク記録物を提供することができる。

[0253]

【実施例】

次に、本発明の実施例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0254]

実施例 1

resin, melamine resin or other organic pigment etc as white pigment which is contained in back coat layer.

[0250]

You can list styrene/maleate copolymer, styrene/acrylate copolymer, polyvinyl alcohol, silanol modified polyvinyl alcohol, starch, cationic starch, casein, gelatin, carboxymethyl cellulose and hydroxyethyl cellulose, polyvinyl pyrrolidone or other water soluble polymer, styrene butadiene latex, acrylic emulsion or other water dispersible polymer etc as aqueous binder which is contained in back coat layer.

You can list foam inhibitor, foam suppressant, dye, fluorescent whitener, antiseptic, waterproofing agent etc as other component which are contained in back coat layer.

[0251]

It is possible to add polymer latex to inkjet recording paper and constituent layer (backing layer is included.) of recording film.

polymer latex is used with objective of film property improvement like crack prevention of dimension stabilization and curl prevention, deposition prevention, film.

Concerning polymer latex, Japan Unexamined Patent Publication Showa 62-245258 number, same 62 - of 136648, samethere is statement in each disclosure 62 - 110,066.

When (40 deg C or less) polymer latex where glass transition temperature is low is added to layer which includes mordant dye, crack and curl of layer can be prevented.

In addition, adding polymer latex where glass transition temperature is high to backing layer, it can prevent curl.

[0252]

ink recording ones where as for image which was formed to the above-mentioned recording paper or recording film making use of ink set or the ink cartridge of this invention, fastness is high, is superior very can be offered.

[0253]

[Working Example(s)]

Next, Working Example of this invention is listed, this invention is explained concretely, but this invention is not something which is limited in this.

[0254]

Working Example 1

下記の成分に脱イオン水を加え 1 リッターとした後、30-40 deg C で加熱しながら 1 時間時間撹拌した。

その後、KOH 10 mol/l にて pH=9 に調製し、平均孔径 0.25 μ m のマイクロフィルタで減圧濾過しライトマゼンタ用インク液を調製した。

While in below-mentioned component after making 1 liter including the deionized water, heating with 30 - 40 deg C, 1 o'clock time it agitated.

After that, with KOH 10 mol/l it manufactured in pH=9, reduced pressure filtration did with microfilter of average pore diameter 0.25 μ m and manufactured ink liquid for light magenta.

【0255】

【0255】

マゼンタ染料 (T-1)										7.5g
magenta dye (T - 1)										7.5 g
ジエチレングリコール										150g
diethylene glycol										150 g
尿素										37g
urea										37 g
グリセリン										130g
glycerine										130 g
トリエチレングリコールモノブチルエーテル										130g
triethylene glycol mono butyl ether										130 g
サーフィノール 465 (Air Products & Chemicals 社)										10.5g
Surfynol 465 (Air Products & Chemicals corporation)										10.5 g
トリエタノールアミン										6.9g
triethanolamine										6.9 g
ベンゾトリアゾール										0.08g
benzotriazole										0.08 g
PROXEL XL2、										3.5g
PROXElux L2、										3.5 g

【0256】

【0256】

さらに染料種、添加剤を変えることにより、マゼンタインク、ライトシアンインク、シアンインク、イ

Furthermore magenta ink, light cyanide ink, cyanide ink, yellow ink, black ink was manufactured dye kind, by

エローインク、ブラックインクを調製し、表-Aに示す濃度のインクセット 101 を作成した。

changing the additive, ink set 101 of concentration which is shown in chart -A was drawn up.

【0257】

[0257]

【表 19】

[Table 19]

表-A

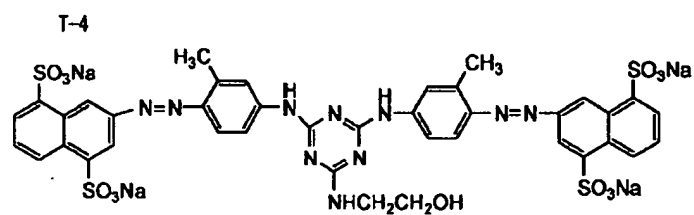
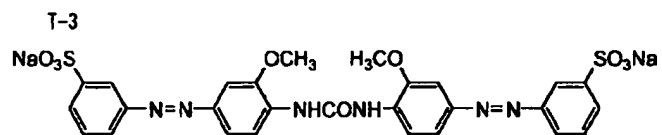
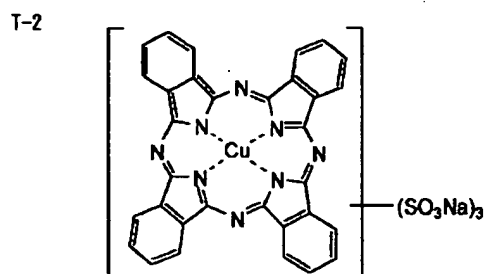
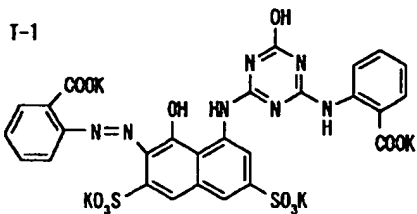
	ライト マゼンタ	マゼンタ	ライトシアン	シアン	イエロー	ブラック
染料(g/l)	T-1 7.5	T-1 30.0	T-2 8.75	T-2 35.0	T-3 14.7 T-4 14.0	T-5 20.0 T-6 20.0 T-7 20.0 T-8 21.0
ジエチレングリコール(g/l)	150	110	200	130	160	20
尿素(g/l)	37	46	—	—	—	—
グリセリン(g/l)	130	160	150	180	150	120
トリエチレングリコールモノ ブチルエーテル(g/l)	130	140	130	140	180	—
ジエチレングリコールモノ ブチルエーテル(g/l)	—	—	—	—	—	230
2-ヒドロキシプロパン(g/l)	—	—	—	—	—	81
サーフィノール 465(g/l)	10.5	10.0	9.8	10.5	—	—
サーフィノール STG(g/l)	—	—	—	—	8.5	9.8
トリエタノールアミン(g/l)	6.9	7.0	6.0	6.3	0.9	17.9
ベンゾトリアゾール(g/L)	0.08	0.07	0.08	0.08	0.06	0.06
Proxel XL2(g/l)	3.5	1.5	1.1	1.2	1.5	1.1

【0258】

[0258]

【化 48】

[Chemical Formula 48]



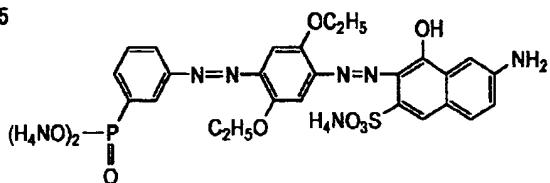
[0259]

[化 49]

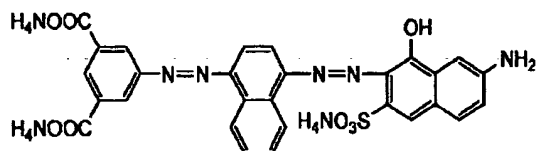
[0259]

[Chemical Formula 49]

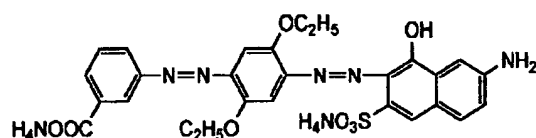
T-5



T-6



T-7



【0260】

次にインクセット 101 のライトマゼンタ、マゼンタ、ライトシアン、シアン、イエローの各インクについて染料種を表-B に従うように変更し、インクセット 102~109 を作成した。

尚、染料を変更する場合、等モルずつ置き換えて使用することを基準とし、各インク液の透過濃度がインクセット 101 と同等になるように染料濃度を調節した。

又、染料を併用する場合は等モルずつ使用した。

【0261】

【表 20】

[0260]

In order next dye kind to follow chart -B concerning each ink of light magenta, magenta, light cyanide, cyanide, yellow of ink set 101, it modified, drew up ink set 102~109.

Furthermore when dye is modified, replacing also at a time the equimole, in order you use to make reference, for transmission density of each ink liquid to become equal to ink set 101, dye concentration was adjusted.

When also, dye is jointly used, each equimole you used.

[0261]

[Table 20]

表-B

インクセット	ライトマゼンタ	マゼンタ	ライトシアン	シアン	イエロー	備考
101	T-1	T-1	T-2	T-2	T-3 T-4	比較
102	T-1	T-1	(144)	(144)	T-3 T-4	"
103	(a-29)	(a-29)	(T-2)	(T-2)	T-3 T-4	"
104	(a-29)	(a-29)	(144)	(144)	T-3 T-4	本発明
105	(a-29)	(a-29)	(144)	(144)	(Y1-17)	"
106	(a-29)	(a-38)	(144)	(145)	(Y1-17)	"
107	(a-29) (b-8)	(a-29) (a-38)	(106) (108)	(144) (112)	(Y1-17) (Y1-5)	"
108	(b-5) (c-3)	(d-1) (e-4)	(144)	(137) (142)	(Y2-1) (Y3-5)	"
109	T-1 (a-29)	T-1 (a-29)	T-2 (144)	T-2 (144)	T-3 (Y1-17)	"

【0262】

次にこれらのインクセット 101~109をインクジェットプリンターPM770C(EPSON 社製)のカートリッジに詰め、同機にてエプソン社製 インクジェットペーパーPM 写真用紙に画像を印刷し、以下の評価を行った。

【0263】

1)印刷性能 1 はカートリッジをプリンターにセットし全ノズルからのインクの突出を確認した後、A4 を 50 枚出力し、印字の乱れを評価した。

A:印刷開始から終了まで印字の乱れ無し

B:印字の乱れのある出力が発生する

C:印刷開始から終了まで印字の乱れあり

【0264】

2)印刷性能 2 はカートリッジを 60 度にて 10 日放置した後、印刷性能 1 と同様の方法にて印字の乱れを評価した。

【0265】

3)乾燥性は印刷直後に、指で触ったときの汚れを目視にて評価した。

4)細線の滲みについては、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの細線パターンを印字し目視にて評価 1 を行った。

ブラックについてはマゼンタインクをベタに印字した後、ブラックの細線を印字し、2 色の接触による滲みの評価 2 も行った。

【0266】

【0262】

These ink set 101~109 were stuffed to cartridge of ink jet printer PM770C (Epson supplied) next, with the same machine image was printed in Epson supplied inkjet paper PM photograph paper, evaluation below was done.

【0263】

1) printing performance 1 set cartridge to printer and after verifying protruding of ink from all nozzle, 50 outputted A4, was disordered printing evaluation.

From A: printing start to end disorder none of printing

Output which has disorder of B: printing occurs

From C: printing start to end disorder of printing to be

【0264】

2) printing performance 2 cartridge with 60 degrees 10 days after leaving, was disordered printing with method which is similar to printing performance 1 the evaluation.

【0265】

3) drying became dirty immediately after printing, when touching with finger, with visual evaluation.

4) Concerning oozing of fine line, fine line pattern of yellow, magenta, cyanide and black was printed and evaluation 1 was done with visual .

After printing magenta ink in screen tint concerning black, it printed fine line of black, did also evaluation 2 of oozing with contact of 2 colors.

【0266】

5)耐水性については得られた画像を5秒間脱イオン水に浸せきした後、画像のにじみを目視にて評価した。

6)画像保存性については、ブラックの印字サンプルを作成し、以下の評価を行った。

光堅牢性は印字直後の色度(a*1、b*1)及び明度(L1)をグレッタ社製 SPM100-IIにて測定した後、アトラス社製ウェザーメーターを用い画像にキセノン光(8万5千ルクス)を7日照射した後、再び色度(a*1、b*1)、明度(L2)を測定し光照射前後の色差(ΔE)を以下の色に従い求め評価した。

$$\Delta E = \{(a^*1 - a^*2)^2 + (b^*1 - b^*2)^2 + (L1 - L2)^2\}^{1/2}$$

色差について反射濃度が1、1.3及び1.6の3点にて評価し、いずれの濃度でも式差が「5」以下の場合をA、2点が「5」以上の場合をB、全ての濃度で「5」以上の場合をCとした。

【0267】

熱堅牢性については、80度条件下に6日間試料を保存する前後での色差を、光堅牢性と同様の方法により評価した。

染料残存率について反射濃度が1、1.3及び1.6の3点にて評価し、いずれの濃度でも式差が「3」以下の場合をA、2点が「3」以上の場合をB、全ての濃度で「3」以上の場合をCとした。

【0268】

ガス堅牢性については、オゾン濃度0.5PPM条件下に7日間試料を保存する前後での色差を、光堅牢性と同様の方法により評価した。

染料残存率について反射濃度が1、1.3及び1.6の3点にて評価し、いずれの濃度でも式差が「10」以下の場合をA、2点が「10」以上の場合をB、全ての濃度で「10」以上の場合をCとした。

【0269】

【表21】

5) Concerning water resistance image which is acquired in 5 second deionized water the immersion after doing, blot of image evaluation was done with the visual.

6) Concerning image storage property, print sample of black was drawn up, the evaluation below was done.

light fastness 7 sunlight after shooting xenon light (80,000 5000 lux), chromaticity (a*1, b*1), measured lightness (L2) again in image chromaticity immediately after printing (a*1, b*1) and after measuring lightness (L1) with Gretag supplied SPM 100-II, making use of the Atlas supplied weathermeter and sought chrominance (:de E) approximately of illumination in accordance with color below and evaluation did.

$$:de E = \{(a^*1 - a^*2)^2 + (b^*1 - b^*2)^2 + (L1 - L2)^2\}^{1/2}$$

reflected intensity evaluation did with 1.3 and 1.6 3 points concerning the chrominance, when type difference is below "5" when A, 2 points is above "5" designated case where it is above "5" with B, all concentration as C any concentration.

[0267]

Concerning thermal fastness, evaluation it did chrominance at front and back which retains 6 day specimen under 80 degrees condition, with method which is similar to light fastness.

reflected intensity evaluation did with 1.3 and 1.6 3 points concerning the dye residue ratio, when type difference is below "3" when A, 2 points is above "3" designated case where it is above "3" with B, all concentration as C any concentration.

[0268]

Concerning gas fastness, evaluation it did chrominance at front and back which retains 7 day specimen under ozone concentration 0.5 ppm condition, with method which is similar to light fastness.

reflected intensity evaluation did with 1.3 and 1.6 3 points concerning the dye residue ratio, when type difference is below "10" when A, 2 points is above "10" designated case where it is above "10" with B, all concentration as C any concentration.

[0269]

[Table 21]

表-C

インセット	印字 性能①	印字 性能②	乾燥性	細線の しみ①	細線の しみ②	耐水性
101	A	A	○	○	○	○
102	A	A	○	○	○	○
103	A	A	○	○	○	○
104	A	A	○	○	○	○
105	A	A	○	○	○	○
106	A	A	○	○	○	○
107	A	A	○	○	○	○
108	A	A	○	○	○	○
109	A	A	○	○	○	○

【0270】

[0270]

【表 22】

[Table 22]

表-D

インセット	光堅牢性	熱堅牢性	ガス堅牢性
101	B	C	C
102	B	C	C
103	B	C	C
104	B	A	A
105	A	A	A
106	A	A	A
107	A	A	A
108	B	B	B
109	B	B	B

【0271】

[0271]

本発明のインク組成物を用いた場合、目詰まりすることなく優れた吐出安定性を得られることが分かり、耐水性、堅牢性についても優れた性能を示すことが分かる。

When ink composition of this invention is used, discharge stability which is superior without clogging doing is acquired to understand, concerning water resistance, fastness performance which is superior is shown, understands.

また、本発明のインク組成物では細線を出力する際の性能にもじみがなく優れている。

In addition, when with ink composition of this invention outputting fine line, performance there is not a blot and is superior.

尚、本発明において使用する受像紙を富士写真フイルム社製インクジェットペーパー 画彩写真仕上げ、キャノン社製 PR101に変更した場合でも上記結果と同様の効果が見られる。

Furthermore regarding to this invention, effect which is similar to above-mentioned result even with when it modifies in Fuji Photo Film Co. Ltd. (DB 69-053-6693) supplied inkjet paper picture Sai photograph finish and Canon Inc. (DB 69-054-9662) supplied PR101 can look at the imaging paper which you use.

また、本発明の効果は、サーフィノール465の代わりに特願 2001-80090 号、特願 2001-11821 号又は特願 2001-11822 号に記載されている界面活性剤を用いたり、又はこれらの界面活性剤を

In addition, or jointly using these boundary surfactant with Surfynol 465 making use of boundary surfactant which in place of Surfynol 465 is stated in Japan Patent Application 200 1- 80090 number, Japan Patent Application 200 1- 11821

サーフィノール 465 と併用しても同様の効果が得られた。

【0272】

実施例 2

実施例 1 で作製した同じインクを、インクジェットプリンター BJ-F850 (キヤノン社製) のカートリッジに詰め、同機にて画像を富士写真フイルム製インクジェットペーパー 画彩 写真仕上げにプリントし、実施例 1 と同様な評価を行ったところ、実施例 1 と同様な結果が得られた。

また受像紙が EPSON 社製 PM 写真用紙、キヤノン社製 PR101 の場合でも同様の効果が見られた。

【0273】

実施例 3

実施例 1 のインクセット 101 からライト マゼンタ、マゼンタ、ライトシアン及びシアンを以下の方法により調製した油溶性染料使用インクに変更しインクセット 201 を調製した。

【0274】

染料(A-1)8g、界面活性剤(花王製、商品名エマル 20C)19.2g を、高沸点有機溶媒(S-1)6g、高沸点有機溶媒(S-2)10g、添加剤(W-1)1.0g および酢酸エチル 50ml 中に 70 deg C にて溶解させた。

この溶液中に 500ml の脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。

次に、この粗粒分散物をマイクロフロダイザー(MICROFLUIDEXINC)にて 60MPa の圧力で 5 回通過させることで微粒子化を行った。

更に出来上がった乳化物をロータリーエバポレーターにて酢酸エチルの臭気が無くなるまで脱溶媒を行った。

上記のようにして得られた疎水性染料の微細乳化物に、ジエチレングリコール 140g、グリセリン 64g および尿素等の添加剤を加えた後、脱イオン水を全体量が 1 リットルになるように加え、KOH 10mol/l にて pH=9 に調整することにより表-E の濃度に従うライトマゼンタインクを作製した。

得られた乳化分散インクの体積平均粒子サイズをマイクロトラック UPA (日機装(株)製)を用いて測定したところ 40nm であった。

number or Japan Patent Application 200 1- 11822 number, similareffect acquired effect of this invention.

【0272】

Working Example 2

Same ink which is produced with Working Example 1, was stuffed to the cartridge of ink jet printer BJ-F850 (Canon Inc. (DB 69-054-9662) supplied), with in same machine image Fuji Photo Film Co. Ltd. (DB 69-053-6693)make was printed in inkjet paper picture Sai photograph finish, when evaluation which is similar to Working Example 1 was done, result which is similar to Working Example 1 acquired.

In addition Epson supplied PMphotograph paper, similar effect you could see imaging paper even with when it is a Canon Inc. (DB 69-054-9662) supplied PR101.

【0273】

Working Example 3

It modified in solvent dye use ink which manufactures and light magenta, magenta, light cyanide and cyanide from ink set 101 of Working Example 1 with method belowmanufactured ink set 201.

【0274】

dye (A-1) 8 g, boundary surfactant (Kao Corporation (DB 69-053-5703) make, tradename Emal 20C) 19.2 g, high boiling point organic solvent (S-1) 6 g, high boiling point organic solvent (S-2) 10 g, additive (W-1) were melted in 1.0 g and in ethylacetate 50 ml with 70 deg C.

While in this solution agitating deionized water of 500 ml with magnetic stirrer,it added, produced coarse grain dispersion of oil-in-water type.

Next, this coarse grain dispersion with micro furo die the — (MIC ROFLUI DEXINC) making fine particles was done by fact that5 times it passes with pressure of 60 MPa.

Furthermore until emulsion which is completed odor of ethylacetate is gone with rotary evaporator solvent removal was done.

In order in fine emulsion of hydrophobic dye which it acquires as descriptionabove, light magenta ink which chart -E you follow concentration wasproduced adjusting pH=9 with KOH 10 mol/l diethylene glycol 140 g, glycerine 64g and after adding urea or other additive, for entire amount to become 1 liter to inaddition deionized water, by.

When volume average particle size of emulsification ink which it acquires wasmeasured making use of Microtrac UPA (Nikkiso Co. Ltd. (DB 69-054-2378) make) they were 40 nm.

【0275】

さらに使用する染料の種類・量、高沸点有機溶媒の量および各種添加剤の種類・量を表-E に従うように変更し、インクセット 201 を調製した。

尚、表-E に示すのは、溶剤蒸発後の最終組成物の組成である。

【0276】

【表 23】

表-E

	ライト マゼンタ	マゼンタ	ライト シアン	シアン	イエロー	ブラック
染料 (g/l)	A-1 5.00	A-1 20.0	A-2 11.2	A-2 44.6	A-3 27.2	A-1 10.0 A-2 18.6 A-3 13.6
高沸点有機 溶媒 (g/l)	S-1 3.75 S-2 6.25	14.52 25.52	8.1 14.3	32.4 57.1	19.7 34.7	30.6 53.8
添加剤 W-1 (g/l)	0.625	2.5	1.2	4.8	3.4	5.2
エマル 20c (g/l)	12.0	40	15.5	62	50	72.4
ジエチレングリコ ール (g/l)	87.5	87.5	87.5	87.5	87.5	87.5
グリセリン (g/l)	40.0	40.0	40.0	46.0	46.0	46.0
サーフィノール 465 (g/l)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
トリエタノールアミ ン (g/l)	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
ベンゾトリアゾ ール (g/l)	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075
Proxel XL2 (g/l)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
脱イオン水を加え1リッターとする。						
体積平均粒 子サイズ	40nm	43	31	41	45	60

【0275】

Furthermore in order types * quantity of dye which is used, quantity of high boiling point organic solvent and types * quantity of various additives to follow chart -E, it modified, manufactured ink set 201.

Furthermore fact that it shows in chart -E is composition of final composition after solvent evaporation.

【0276】

[Table 23]

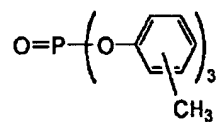
【0277】

【化 50】

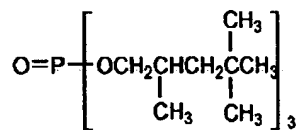
【0277】

[Chemical Formula 50]

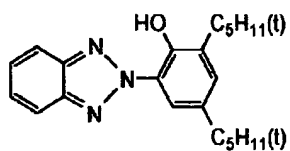
S-1



S-2



W-1

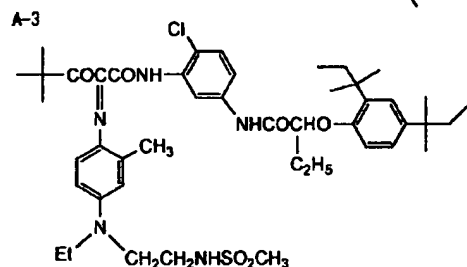
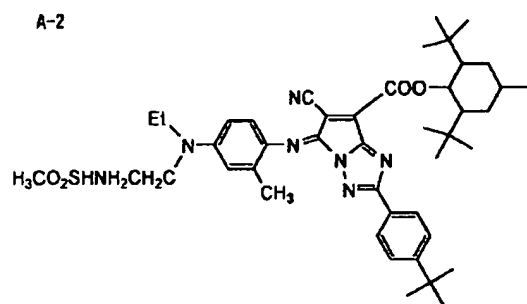
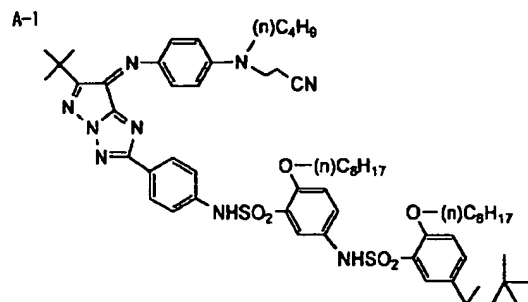


【0278】

【化 51】

[0278]

[Chemical Formula 51]



【0279】

各インクについて、表-F のように染料種を変更して 201 と同様にして、インクセット 202~208 を作成した、染料を変更する場合、等モルずつも置き換えて使用することを基準とし、各インク液の透過濃度がインクセット 201 と同等になるように染料濃度を調節した。

又、染料を併用する場合は等モルずつ使用した。

【0280】

【表 24】

[0279]

Concerning each ink, chart -F way modifying dye kind, when drew up ink set 202~208 to similar to 201, modifies dye, replacing also at a time equimole, in order you use to make reference, for transmission density of each ink liquid to become equal to ink set 201, dye concentration was adjusted.

When also, dye is jointly used, each equimole you used.

[0280]

[Table 24]

表-F

インク セット	ライト マゼンタ	マゼンタ	ライトシアン	シアン	イエロー	備考
201	A-1	A-1	A-2	A-2	A-3	比較
202	A-1	A-1	(103)	(103)	A-3	"
203	(a-24)	(a-24)	A-2	A-2	A-3	"
204	(a-24)	(a-24)	(103)	(103)	A-3	本発明
205	(a-24)	(a-24)	(103)	(103)	Y-3	"
206	(a-24)	(a-34)	(103)	(109)	Y-3	"
207	(a-24) (c-5)	(a-24) (a-35)	(103) (109)	(103) (117)	Y-3 Y-7	"
208	(b-3) (c-5)	(d-3) (e-1)	(103)	(109)	Y-10 Y-17	"

【0281】

次にこれらのインクセット 201~208 をインクジェットプリンターPM670C(EPSON 社製)のカートリッジに詰め、同機にて富士写真フイルム社製インクジェットペーパー 画彩 写真仕上げに画像を印刷し、以下の評価を行った。

【0282】

1)印刷性能 1 はカートリッジをプリンターにセットし全ノズルからのインクの突出を確認した後、A4 を 30 枚出力し、印字の乱れを評価した。

A:印刷開始から終了まで印字の乱れ無し

B:印字の乱れのある出力が発生する

C:印刷開始から終了まで印字の乱れあり

【0283】

2)印刷性能 2 はカートリッジを 60 度にて 2 日放置した後、印刷性能 1 と同様の方法にて印字の乱れを評価した。

3)乾燥性は印刷直後に、指で触ったときの汚れを目視にて評価した。

【0284】

4)細線の滲みについては、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの細線パターンを印字し目視にて評価 1 を行った。

ブラックについてはマゼンタインクをベタに印字した後、ブラックの細線を印字し、2 色の接触に

【0281】

These ink set 201~208 were stuffed to cartridge of ink jet printer PM670C (Epson supplied) next, with the same machine image was printed in Fuji Photo Film Co. Ltd. (DB 69-053-6693) supplied inkjet paper picture Sai photograph finish, evaluation below was done.

【0282】

1) printing performance 1 set cartridge to printer and after verifying protruding of ink from all nozzle, 30 outputted A4, was disordered printing evaluation.

From A: printing start to end disorder none of printing

Output which has disorder of B: printing occurs

From C: printing start to end disorder of printing to be

【0283】

2) printing performance 2 cartridge with 60 degrees 2 days after leaving, was disordered printing with method which is similar to printing performance 1 the evaluation.

3) drying became dirty immediately after printing, when touching with finger, with visual evaluation.

【0284】

4) Concerning oozing of fine line, fine line pattern of yellow, magenta, cyanide and black was printed and evaluation 1 was done with visual .

After printing magenta ink in screen tint concerning black, it printed fine line of black, did also evaluation 2 of oozing with

よる滲みの評価 2 も行った。

5)耐水性については得られた画像を 5 秒間脱イオン水に浸せきした後、画像のにじみを目視にて評価した。

【0285】

6)画像保存性については、ブラックの印字サンプルを作成し、以下の評価を行った。

光堅牢性は印字直後の色度(a*1、b*1)及び明度(L1)をグレッタ社製にて測定した後、アトラス社製ウェザーメーターを用い画像にキセノン光(8 万 5 千ルクス)を 10 日照射した後、再び色度(a*1、b*1)、明度(L2)を測定し光照射前後の色差(ΔE)を以下の色に従い求め評価した。

$$\Delta E = \{(a^*1 - a^*2)^2 + (b^*1 - b^*2)^2 + (L1 - L2)^2\}^{1/2}$$

色差について反射濃度が 1、1.3 及び 1.6 の 3 点にて評価し、いずれの濃度でも式差が「5」以下の場合を A、2 点が「5」以上の場合を B、全ての濃度で「5」以上の場合を C とした。

【0286】

熱堅牢性については、85 度条件下に 4 日間試料を保存する前後での色差を、光堅牢性と同様の方法により評価した。

染料残存率について反射濃度が 1、1.3 及び 1.6 の 3 点にて評価し、いずれの濃度でも式差が「5」以下の場合を A、2 点が「5」以上の場合を B、全ての濃度で「5」以上の場合を C とした。

【0287】

ガス堅牢性については、オゾン濃度 1.0PPM 条件下に 2 日間試料を保存する前後での色差を、光堅牢性と同様の方法により評価した。

染料残存率について反射濃度が 1、1.3 及び 1.6 の 3 点にて評価し、いずれの濃度でも式差が「10」以下の場合を A、2 点が「10」以上の場合を B、全ての濃度で「10」以上の場合を C とした。

【0288】

【表 25】

contact of 2 colors.

5) Concerning water resistance image which is acquired in 5 second deionized water the immersion after doing, blot of image evaluation was done with the visual .

【0285】

6) Concerning image storage property, print sample of black was drawn up, the evaluation below was done.

light fastness 10 sunlight after shooting xenon light (8 0, 000 5000 lux), chromaticity (a*1、b*1), measured lightness (L2) again in image chromaticity immediately after printing(a*1、b*1) and after measuring lightness (L1) with Gretag supplied , making use of the Atlas supplied weathermeter and sought chrominance (:de E) approximately of illumination in accordance with color below and evaluation did.

$$:de E = \{(a^*1 - a^*2)^{<sup>2+} + (b^*1 - b^*2)^{<sup>2+} + (L1 - L2)^2\}^{<sup>1/2}$$

reflected intensity evaluation did with 11.3 and 1.6 3 points concerning the chrominance, when type difference is below "5" when A、 2 points is above "5" designated case where it is above "5" with B、 all concentration as C any concentration.

【0286】

Concerning thermal fastness, evaluation it did chrominance at front and back which retains 4 day specimen under 85 degree condition, with method which is similar to light fastness.

reflected intensity evaluation did with 11.3 and 1.6 3 points concerning the dye residue ratio, when type difference is below "5" when A、 2 points is above "5" designated case where it is above "5" with B、 all concentration as C any concentration.

【0287】

Concerning gas fastness, evaluation it did chrominance at front and back which retains 2 day specimen under ozone concentration 1.0 ppm condition, with method which is similar to light fastness.

reflected intensity evaluation did with 11.3 and 1.6 3 points concerning the dye residue ratio, when type difference is below "10" when A、 2 points is above "10" designated case where it is above "10" with B、 all concentration as C any concentration.

【0288】

【Table 25】

表-G

インセット	印字 性能①	印字 性能②	乾燥性	細線の しみ①	細線の しみ②	耐水性
201	A	A	○	○	○	○
202	A	A	○	○	○	○
203	A	A	○	○	○	○
204	A	A	○	○	○	○
205	A	A	○	○	○	○
206	A	A	○	○	○	○
207	A	A	○	○	○	○
208	A	A	○	○	○	○

【0289】

【0289】

【表 26】

[Table 26]

表-H

インセット	光堅牢性	熱堅牢性	ガス堅牢性
201	B	C	C
202	B	C	C
203	B	C	C
204	B	A	A
205	A	A	A
206	A	A	A
207	A	A	A
208	B	B	B

【0290】

本発明のインク組成物を用いた場合、目詰まりすることなく優れた吐出安定性を得られることが分かり、耐水、についても優れた性能を示すことが分かる。

堅牢性については黒部での色度の変動が少ない。

本発明のインク組成物では細線を出力する際の性能もにじみがなく優れている。

尚、本発明において使用する受像紙をエプソン社製PM写真用紙、キャノン社製 PR101に変更した場合でも上記結果と同様の効果が見られる。

【0291】

本発明のインク組成物を用いた場合、目詰まりすることなく優れた吐出安定性を得られることが分かり、耐水性、堅牢性についても優れた性能

【0290】

When ink composition of this invention is used, discharge stability which is superior without clogging doing is acquired to understand, concerning water resistant, performance which is superior is shown, understands.

Fluctuation of chromaticity with Kurobe is little concerning the fastness.

When with ink composition of this invention outputting fine line, performance there is not a blot and is superior.

Furthermore regarding to this invention, Epson supplied PM photograph paper, effect which is similar to above-mentioned result even with when it modifies in the Canon Inc. (DB 69-054-9662) supplied PR101 can look at imaging paper which you use.

【0291】

When ink composition of this invention is used, discharge stability which is superior without clogging doing is acquired to understand, concerning water resistance, fastness

を示すことが分かる。

また、本発明のインク組成物では細線を出力する際の性能にもじみがなく優れている。

尚、本発明において使用する受像紙を EPSON 社製 PM 写真用紙、キャノン社製 PR101 に変更した場合でも上記結果と同様の効果が見られる。

また、本発明の効果は、サーフィノール 465 のかわりに特願 2001-80090 号、特願 2001-11821 号又は特願 2001-11822 号に記載されている界面活性剤を用いたり、又はこれらの界面活性剤をサーフィノール 465 と併用しても同様の効果が得られた。

【0292】

実施例 4

実施例 1 で作製した同じインクを、インクジェットプリンター BJ-F850 (CANON 社製) のカートリッジに詰め、同機にて画像を富士写真フイルム製インクジェットペーパー画彩 写真仕上げにプリントし、実施例 3 と同様な評価を行ったところ、実施例 1 と同様な結果が得られた。

また受像紙が EPSON 社製 PM 写真用紙、キャノン社製 PR101 の場合でも同様の効果が見られた。

【0293】

【発明の効果】

本発明のインクセットを用いることにより、取り扱い性、臭気、安全性等の点から優れた、吐出安定性が高く、しかも得られる画像の色相、耐光性、耐水性にも優れ、細線の滲みなど画質についての欠点が無く、過酷な条件下での画像保存性を改良することができる。

従って、本発明のインクセット及びインクカートリッジ、更にこれらを搭載したプリンターは、長期間、あるいは過酷な条件下に経持したインクでも優れた吐出安定性を維持することができる。

さらに得られる記録物も高堅牢である。

performance which is superior is shown, understands .

In addition, when with ink composition of this invention outputting fine line, performance there is not a blot and is superior.

Furthermore regarding to this invention, Epson supplied PM photograph paper, effect which is similar to above-mentioned result even with when it modifies in the Canon Inc. (DB 69-054-9662) supplied PR101 can look at imaging paper which you use.

In addition, or jointly using these boundary surfactant with Surfynol 465 making use of boundary surfactant which in place of Surfynol 465 is stated in Japan Patent Application 2001-80090 number, Japan Patent Application 2001-11821 number or Japan Patent Application 2001-11822 number, similar effect acquired effect of this invention.

[0292]

Working Example 4

Same ink which is produced with Working Example 1, was stuffed to the cartridge of ink jet printer BJ-F850 (CANON supplied), with in same machine image Fuji Photo Film Co. Ltd. (DB 69-053-6693) make was printed in inkjet paper picture Sai photograph finish, when evaluation which is similar to Working Example 3 was done, result which is similar to Working Example 1 acquired.

In addition Epson supplied PM photograph paper, similar effect you could see imaging paper even with when it is a Canon Inc. (DB 69-054-9662) supplied PR101.

[0293]

[Effects of the Invention]

It was superior from handling property, odor, safety or other point by using ink set of this invention, it is superior even in hue, light resistance, water resistance of image where discharge stability is high, furthermore is acquired there is not a deficiency, concerning image quality such as oozing of fine line can improve image storage property under severe condition.

Therefore, ink set and ink cartridge, of this invention furthermore printer which installs these can maintain discharge stability which is superior even in ink which warp holding is done under long period, or severe condition.

Furthermore also record ones which are acquired high are strong.

THIS PAGE BLANK (USPTO)